

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349871

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 10-179551

(71)Applicant : LEXMARK INTERNATL INC

(22)Date of filing : 22.05.1998

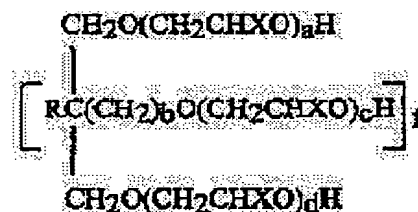
(72)Inventor : KAPPELE WILLIAM D  
PEARSON ANNA MARIE

## (54) INK COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink compsn. improved in stability, viscosity, optical density, and printing characteristics by compounding an insoluble pigment, a polymeric dispersant for the pigment, an aq. carrier, and an auxiliary solvent mixture comprising specific substances.

SOLUTION: This compsn. comprises (A) ingredients comprising about 0.01-20.0% insoluble pigment, about 0.001-40.0% polymeric dispersant, and about 40.0-99.0% aq. carrier and (B) an auxiliary solvent mixture comprising (a) a 2-8C alkanediol or a mixture thereof and (b) a substance (substances) selected from among (i) polyethylene glycol or a mixture thereof with polypropylene glycol, (ii) a polyol/alkylene oxide condensation product of the formula, and (iii) a mixture of substances (i) and (ii). The wt. ratio of A/B is (about 95/about 5)-(about 5/about 95). In the formula, X is H or a 1-6C alkyl; R is H; a 1-6C alkyl, or CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>H; b is 0 or 1; a+d+f (c+e) is about 2-100; and f is about 1-6.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349871

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数19 F D 外国語出願 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願平10-179551

(22) 出願日 平成10年(1998)5月22日

(71) 出願人 591194034

レックスマーク・インターナショナル・インコーポレーテッド

LEXMARK INTERNATIONAL, INC

アメリカ合衆国 40550 ケンタッキー、  
レキシントン、ウェスト・ニュー・サークル・ロード 740

(72) 発明者 ウィリアム・デイヴィッド・カベル

アメリカ合衆国 40324 ケンタッキー、  
ジョージタウン、サウス・ブロードウェイ 149

(74) 代理人 弁理士 大橋 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 このインク組成物は、優れた安定性、用いるプリンタに対する良好な保持特性、ならびに優れた光学密度と印刷特性を示す。

【解決手段】 本発明は、水性キャリア、着色剤、重合体分散剤、ならびに、ポリエチレングリコール型物質とボチオール／酸化アルキレンの縮合生成物から選択される第2の成分を備えたC2-C8末端アルカンジオールからなる特定の補助溶媒を含む、インク・ジェット・プリンタ用の水性インク組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 約0.1重量%～約20.0重量%の着色剤；

(b) 約0.001重量%～約40.0重量%の上記着色剤用の重合体分散剤；

(c) 約40.0重量%～約99.0重量%の水性キャリア；及び

(d) (1) C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物；及び

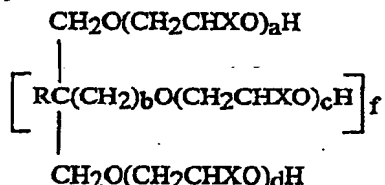
(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質；とを含み、当該(1)と(2)の重量比

(1)：(2)が、約95：5～約5：95である、約1.0重量%～約75.0重量%の補助溶媒混合物；を含む、インク・ジェット・プリンタの使用に適した水性インク組成物。

(i) 約200～約5,000の分子量を有する、ポリエチレングリコール、ならびにポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの混合物；

(ii) 下記の式を有するポリオール／酸化ポリアルキレンの縮合生成物；

【化1】



ここで、XはH又はC1-C6アルキル、RはH、C1-C6アルキル、

又は $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e\text{H}$ 、bは0又は1、  
a+d+f(c+e)は約2～約100、fは約1～約\*

\*6である、

(iii) これらの混合物。

【請求項2】 前記補助溶媒混合物が、(1) C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物；及び(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質を含む、請求項1に記載のインク組成物。

(i) 約200～約5,000の分子量を有するポリエチレングリコール；

(ii) ポリオール／酸化アルキレンの縮合生成物、ここで、Xは水素、Rは水素、bは0、fは1、ならびに、a+d+f(c+e)は26である；

(iii) これらの混合物。

【請求項3】 約1.0%～約75.0%の前記補助溶媒混合物を含有する、請求項2に記載のインク組成物。

【請求項4】 前記補助溶媒混合物において、前記ポリエチレングリコール成分(i)が、約200～約1,000の分子量を有するポリエチレングリコールである、請求項3に記載のインク組成物。

【請求項5】 前記補助溶媒混合物が、1,3-プロパンジオールと約200～約1,000の分子量を有するポリエチレングリコールとの混合物である、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項6】 前記(1)と(2)の重量比(1)：

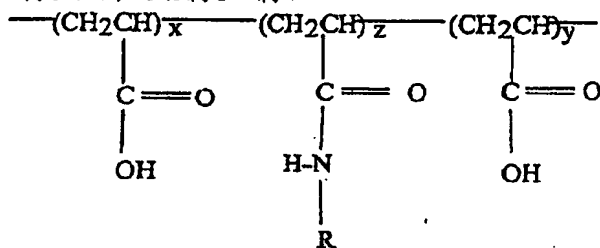
(2)が、約40：60～60：40である、請求項4に記載のインク組成物。

【請求項7】 前記重合体分散剤が、下記の(a)～

(d)からなる群から選択される、請求項1に記載のインク組成物。

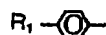
(a)

【化2】



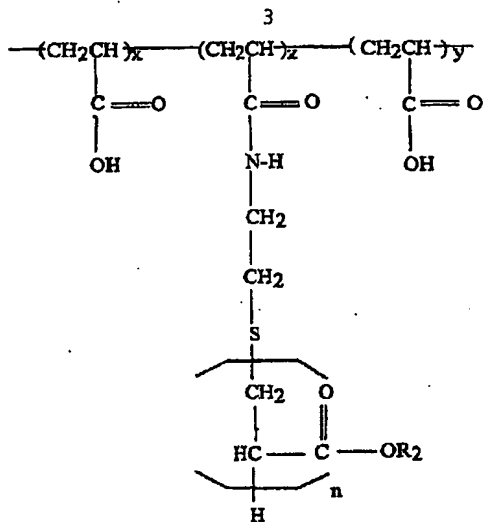
ここで、x+yは約20～約200、zは約1～約10、RはC6～C36アルキル又は

【化3】



ここでR1はC4～C20アルキルであり、(b)

【化4】



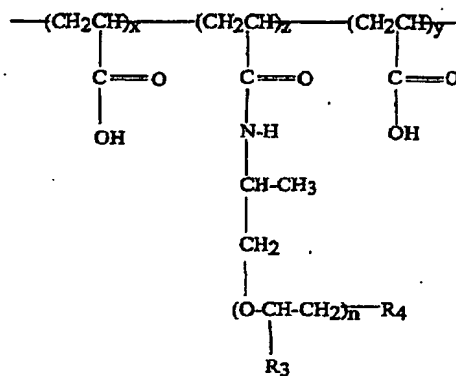
ここで、 $x+y$ は約20～約200、 $z$ は約1～約10  
(ランダムに分散した)、 $n$ は約2～約40、 $R_2$ はア  
ルキル又はアリールである、(c)

(3)

特開平11-349871

4

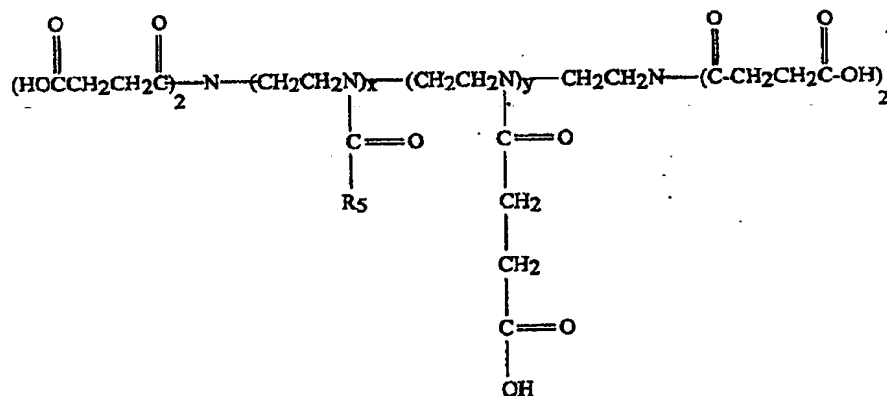
\*【化5】



10

ここで、 $x+y$ は約20～約200、 $z$ は約1～約10  
(ランダムに分散した)、 $R_3$ はH又は $\text{CH}_3$ 、 $R_4$ は  
H、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{OCH}_3$ 、 $n$ は約10～約60である、  
(d)

【化6】



ここで、 $y$ は約6～約20、 $x$ は約1～約5、 $R_5$ はC  
6～C30のアルキルである。

【請求項8】 前記水性キャリアが、水；又は、エチレ  
ングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオ  
ジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリ  
コール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ラウリ  
ン酸プロピレングリコール、グリセロール、エチレング  
リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ  
エチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテ  
ル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレ  
ングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコ  
ールモノエチルエーテル、メタノール、エタノール、ブ  
ロパノール、ブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン  
、ジオキサン、酢酸エチル、スルホラン、ラクトン、  
ラクタム及びこれらの混合物からなる群から選択される  
有機溶媒と水との混合物；である、請求項7に記載のイ

ンク組成物。

【請求項9】 前記着色剤が、カーボンブラック、二酸  
化チタン及び酸化鉄からなる群から選択される顔料であ  
る、請求項8に記載のインク組成物。

【請求項10】 約0.5%～約5.0%の前記着色剤  
を含有する、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】 前記重合体分散剤が、約600～約2  
0,000を越える分子量を有し、

(a) 親水性重合体セグメント；

(b) 約400～約3,000の分子量を有し、加水分解  
に対して安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合  
体セグメント；及び

(c) 約200～約2,000の分子量を有し、反応性  
界面活性剤マクロマー、保護コロイドマクロマー、及び  
非シロキシル疎水性モノマーからなる群から選択される  
安定化セグメント；

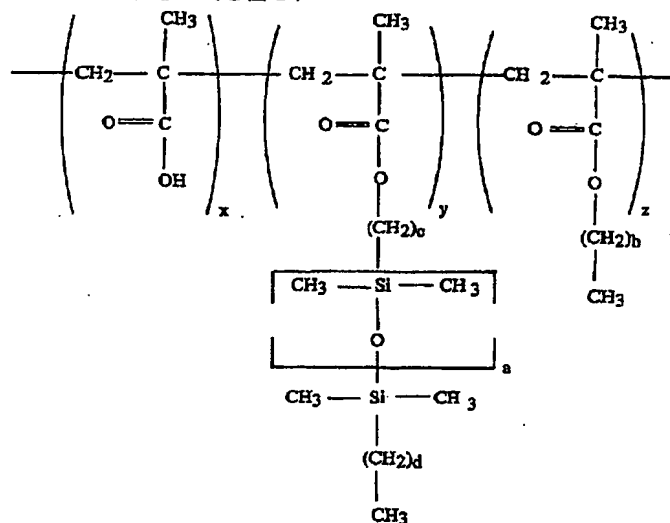
50

とを含むグラフト共重合体である、請求項9に記載のインク組成物。

\* 請求項11に記載のインク組成物。

【化7】

【請求項12】 前記重合体分散剤が下記の式を含む、\*



ここで、xは約5～約100、yは約1～約2、zは約1～約5、aは約3～約45、bは約3～約29、cは約2～8、dは0～約7である。

【請求項13】 前記補助溶媒混合物が、(1) C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物；及び(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質を含む、請求項11に記載のインク組成物。

(i) 約200～約5,000の分子量を有するポリエチレングリコール；

(ii) ポリオール／酸化アルキレンの縮合生成物、ここで、Xは水素、Rは水素、bは0、fは1、ならびに、a+d+f(c+e)は26である、

(iii) これらの混合物。

【請求項14】 約1.0%～約75.0%の前記補助溶媒混合物を含有する、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】 前記補助溶媒混合物が、(1) 1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール又はこれらの混合物；及び(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質を含む、請求項14に記載のインク組成物。

(i) 約400の分子量を有するポリエチレングリコール；

(ii) ポリオール／酸化アルキレンの縮合生成物、ここで、Xは水素、Rは水素、bは0、fは1、ならびに、a+d+f(c+e)は26である、

(iii) これらの混合物。

【請求項16】 前記(1)と(2)の重量比(1)：

(2)が約40：60である、請求項15に記載のイン

ク組成物。

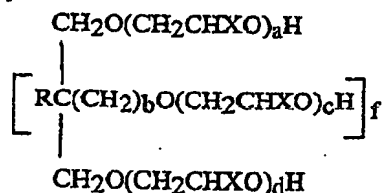
【請求項17】 前記水性キャリアが、水；又は、グリセロール、チオジグリコール、n-プロパノール及びこれらの混合物からなる群から選択される有機溶媒と水との混合物；であり、約50重量%の水／約50重量%の有機溶媒～約99.9重量%の水／約0.1重量%の有機溶媒を含む、請求項16に記載のインク組成物。

【請求項18】 (1) C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物；及び(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質を含む、補助溶媒混合物。

(i) 約200～約5,000の分子量を有する、ポリエチレングリコール、ならびにポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの混合物；

(ii) 下記の式を有するポリオール／酸化ポリアルキレンの縮合生成物；

【化8】



ここで、XはH又はC1-C6アルキル、RはH、C1-C6アルキル、又はCH2O(CH2CH2O)eH、bは0又は1、a+d+f(c+e)は約2～約100、fは約1～約6である、

(iii) これらの混合物。

【請求項19】 前記末端アルカンジオールが、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-

ーペンタンジオール、1, 6-ペンタンジオール又はこれらの混合物である、請求項18に記載の補助溶媒混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインク・ジェット・プリンタに使用するインク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インク・ジェット印刷は、インクをノズルから紙又は他の印刷媒体に噴射することにより行われる。インクは媒体に向けて、各種の方法により噴射させることができる。例えば、静電印刷では、インクはノズルから媒体に向けて静電場により噴射される。スクイーズ・チューブとして知られる他のインクジェット印刷の手順では、インク・ノズル中に圧電素子を使用している。圧電素子の電気的歪みにより、インクがノズルを通過して印刷媒体に移送される。サーマル又はバブル・インクジェット印刷として知られる他のインク・ジェット印刷の手順では、ノズル内で気相のバブルが膨張することにより、インクがノズルから印刷媒体に向けて噴射される。これら各種の印刷法については、ダーベック及びシャー編「ハード・コピー出力装置」、アカデミック・プレス1988年発行(特に第13章「インクジェット印刷」参照)に記載されている。

【0003】インク・ジェット・プリンタに使用するインク組成物は通常、脱イオン水、水溶性又は水と相溶性の有機溶媒、及び着色剤を含む。一般に、着色剤は可溶性の染料である。残念なことに、可溶性染料を含むインクには、耐水性が低い、耐光性が良くない、溶媒の蒸発や染料の溶解度の変化により噴射チャンネル中に詰まりが生じる、染料が結晶する、インクのにじみやフェザリングなどを含めて印刷品質がよくない、熱安定性が低い、耐化学薬品性が低い、酸化しやすいなどの多くの問題がある。

【0004】これらの問題の多くは、インク処方に使用する可溶性染料の代わりに不溶性の顔料を使用することにより解決することができる。一般に、顔料は染料と比較して特性が優れており、特に耐水性、耐光性、熱安定性、酸化安定性、及びコーティング又は処理した紙にも普通紙にも適合できるなどの点で優れている。しかし、顔料はインク組成物に溶解せず、したがって分散させる必要があるため、いくつかの新たな問題が生じる。インクの安定性は、特性の均一性を維持すること、ならびに、使用しない間に顔料がインク・ジェットに詰まらないようにすることの両方の点において、極めて重要である。安定性とコストの両方の理由から、もちろんインク組成物中に必要な顔料の量を最少限にするのが理想的である。しかし、インク組成物中の顔料の量を減らすと、画像の光学密度が低下する。さらに、必要な安定性を確保するために組成のバランスが必要で、そのため、組成

物をインクジェット・プリンタに使用するには適切な粘度を有するとともに、耐水性、耐光性が良好で、紙に印刷した場合にランニングやフェザリングが最少であることも重要である。これまで、これらの特性をすべて最適化したインク処方を開発することは非常に困難であった。一般的な方法としては、相反することが多いこれらの特性のバランスをとり、最適化することを目的として、インク組成物の分散剤と溶媒系を調節することが行われていた。しかし、本発明以前に特定の重合体分散剤を使用せずにこれらすべての特性を最適化した処方は達成されていなかった。

【0005】1993年1月19日付の、マトリックらの米国特許第5, 180, 425号明細書には、水性キャリア媒体、顔料分散液、及びポリオールと酸化アルキレンの補助溶媒を含むインクジェット用インク組成物が記載されている。これらのインクには、インクジェット・プリンタ機能の寿命を長くし、耐皮膜形成性があることが教示されている。ライボニックEG-1が、開示された好ましい補助溶媒のひとつである。この特許に使用する他の溶媒には、ポリエチレングリコールが含まれている。

【0006】1994年4月12日付の、ウィックラマナイケの米国特許第5, 302, 197号明細書には、顔料分散液、水性キャリア媒体、及びポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物と環状アミド誘導体を含む補助溶媒混合物を含むインクジェット用のインク組成物が記載されている。ライボニックEG-1が、ポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物成分として有用であることが教示されている。

【0007】1994年6月29日付の、チャンらの欧州特許第603, 469号出願には、水性キャリア媒体、特定のアルキルポリオールエーテル補助溶媒、及び顔料分散液(分散剤により顔料粒子を安定化したもの)からなるインクジェット用インクが記載されている。これらのインクは、粘度、表面張力、ノズルの詰まり防止、印刷品質、光安定性、耐にじみ性及び耐水性のバランスが良好であると教示されている。開示の発明で使用する溶媒には、1, 2, 3-ブタントリオールが含まれる。

【0008】1986年7月1日付の、オータらの米国特許第4, 597, 794号明細書には、鮮明な像を形成し、良好な物理特性を有するといわれるインクジェット印刷プロセスに使用するインク処方が記載されている。このインクに使用するために特に開示された溶媒には、ポリエチレングリコールと1, 2, 6-ヘキサントリオールが含まれる。

【0009】C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物を、(a)低分子量のポリエチレングリコールもしくは関連する化合物、又は(b)ポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物のいずれかと共に含有する特

定の補助溶媒混合物を、不溶性顔料の分散液を含有する水性インク組成物に使用することにより、特性を最適化する上で特徴的な混合を与えることが見出された。特に、これらの組成物は安定性、光学密度（低い顔料濃度を用いた場合でさえ）、粘度、印刷特性（耐水性、印刷されたページにおけるフェザリング及びインクのランニングが最小）、ならびにプリンタ保守の問題（プリンタ不使用時のプリンタ・ジェットが目詰まりが最小）などの点において、優れた特性が得られる。上記の特許にはいずれも、本発明で示す特定の補助溶媒の組み合わせについては記載も示唆もない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、特定の補助溶媒系を含むインクジェット・プリンタ用の改善された顔料インク組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の他の目的及び特徴は、下記の開示により明らかとなる。

【0012】本発明は、

(a) 約0.01%～約20.0%の不溶性顔料；

(b) 約0.001%～約40.0%の前記顔料用の重合体分散剤；

(c) 約40.0%～約99.0%の水性キャリア；及び

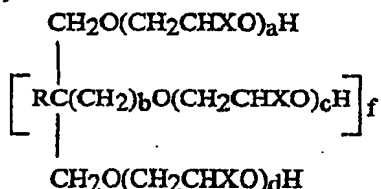
(d) (1) C2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物と、(2) 下記の(i)～(iii)からなる群から選択される物質とを含む約1.0%～約75.0%の補助溶媒混合物、とを含む、インクジェット・プリンタの使用に適した水性インク組成物に関する。

(i) 約200～約5,000の分子量を有する、ポリエチレングリコール、ならびにポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの混合物、

(ii) 下記の式を有するポリオール／酸化アルキレンの縮合生成物。

【0013】

【化9】



【0014】ここで、XはH又はC1～C6アルキル、RはH、C1～C6アルキル、又はCH2O(CH2CH2O)eH、bは0又は1、a+d+f(c+e)は約2～約100、fは約1～約6である。

(iii) これらの混合物。

なお、上記(1)：(2)の重量比(1)：(2)は、約95：5～約5：95である。

【0015】本明細書に使用した百分率及び比は、他に指定しない限り「重量%」及び「重量比」である。本明細書に使用した分子量は、他に指定しない限り数平均分子量である。C2-C8末端アルカンジオールは、各末端にヒドロキシ基を有するジオール、例えば下記式を有するアルカンジオールを意味するものとして定義される。

【0016】

【化10】



ここで、tは約0～約6である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、インクジェット・プリンタに使用するのに適した水性インク組成物に関する。これらの組成物は、不溶性顔料のような着色剤（例えば、カーボンブラック、シアン、マゼンタ又は黄色の顔料）、顔料のための重合体分散剤（顔料と分散剤は分散液としての組成物中に存在する）、水性キャリア、及び特定の補助溶媒混合物を含有する。これら必要成分の各々は、いくつかの追加成分とともに、以下において詳細に説明する。

【0018】重合体分散剤は本発明の組成物において、最終成分の約0.001%～約40.0%、好ましくは約0.25%～約10.0%、最も好ましくは約0.5%～約5.0%含まれる。本発明で使用するのに適した重合体分散剤には、インクジェット用インク調製物の分散剤として使用するのに適することが業界で知られている陰イオン性、陽イオン性、非イオン性重合体のいずれもが含まれる。このような材料の例は、本明細書に参照として添付された1994年5月10日付の、ショアラの米国特許第5,310,778号明細書に記載されている。このような重合体分散剤は、単独重合体でも、共重合体でも、分岐状重合体でも、グラフト重合体でもよい。また、ランダム重合体でもブロック重合体でもよい。

【0019】AB、BAB、及びABCのブロック共重合体は、本発明に有用な重合体分散剤の1種である。好ましいものは、少なくとも1種のアルキルアクリル又はメタクリル酸エステル及びアミン置換アクリル又はメタクリル酸エステルのモノマー類から誘導されたAB、BAB、及びABCブロック共重合体である。好ましいAB及びBABブロック共重合体と、これらの製法は、本明細書に参照として添付された1992年2月4日付の、マーラの米国特許第5,085,698号明細書に記載されている。

【0020】本発明の実施に有用な重合体分散剤は、通常、疎水性と親水性の重合体セグメントの両方を含み、疎水性セグメントはインク組成物中の顔料粒子と結合する傾向があり、親水性セグメントは液体インク媒体によ

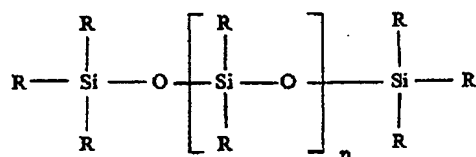


り溶媒和する傾向があり、これらと立体的機構及び／又はイオン性機構により分散液を安定化させる。

【0021】本発明で使用する好ましい種類の重合体分散剤は、親水性重合体セグメントと加水分解に対して安定なシロキシル置換基を含む疎水性重合体セグメントとを含むブロック又はグラフト共重合体を含む。これらの分散剤の組のうち特に好ましいものは、親水性重合体セグメント（特に、アクリレート又はメタアクリレート共重合体）と、下記の式を有するマクロマーから誘導された疎水性重合体セグメントとを含むグラフト共重合体である。

【0022】

【化11】



【0023】式中、nは2～16、Rはそれぞれ独立した低級アルキル（C1-C6）又はシロキシルである。これらの材料は、本明細書に参照として添付された1994年12月21日付、ピーチらの米国特許出願第08/360、199号明細書に開示されている。

【0024】他の種類の好ましい重合性分散剤は、約600～約20,000の分子量を有し、（a）親水性重合体セグメント、（b）加水分解に対して安定なシロキシル置換基を有し、約400～約3,000の分子量を有する疎水性重合体セグメント、ならびに（c）反応性の界面活性マクロマー、保護コロイドマクロマー、及び非シロキシル疎水性モノマーからなる群から選択された安定化セグメント、とを含むグラフト共重合体である。

【0025】好ましいモノマー比（a）：（b）は約10：1～約100：1であり、好ましいモノマーの比（b）：（c）は約2：1～約1：5である。好ましい

親水性重合体セグメントはカルボキシ置換基を含むもので、アクリレート又はメタアクリレート重合体物質が最も好ましい。好ましいシロキサン含有疎水性重合体セグメントは、末端にアクリロイル又はメタアクリロイル基を有するポリジアルキルシロキサンのマクロマーである。最も好ましい疎水性セグメントは約400～約2,000の分子量を有し、ジメチルポリシロキシ基を有するものである。好ましい安定化セグメントは、ステアリルアクリレート、ステアリルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、ノニルフェノールアクリレート、ノニルフェノールメタアクリレート、nが約1～約40であるノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）nメタアクリレート；nが約1～約40であるノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）nアクリレート；nが約5～約40であるメトキシポリ（エチレンオキシ）nメタアクリレート；nが約5～約40であるメトキシポリ（エチレンオキシ）nアクリレート；nが約1～約20であるステアリルオキシポリ（エチレンオキシ）nメタアクリレート；nが約1～約20であるステアリルオキシポリ（エチレンオキシ）nアクリレート；フッ素化C1-C18アルキルメタアクリレート；フッ素化C1-C18アルキルアクリレート；ポリ（プロピレングリコール）メチルエーテルメタアクリレート；ポリ（プロピレングリコール）メチルエーテルアクリレート；ポリ（プロピレングリコール）4-ノニルフェニルエーテルメタアクリレート；ポリ（プロピレングリコール）4-ノニルフェニルエーテルアクリレート；末端にメタクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；末端にアクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；及びこれらの混合物を含む。

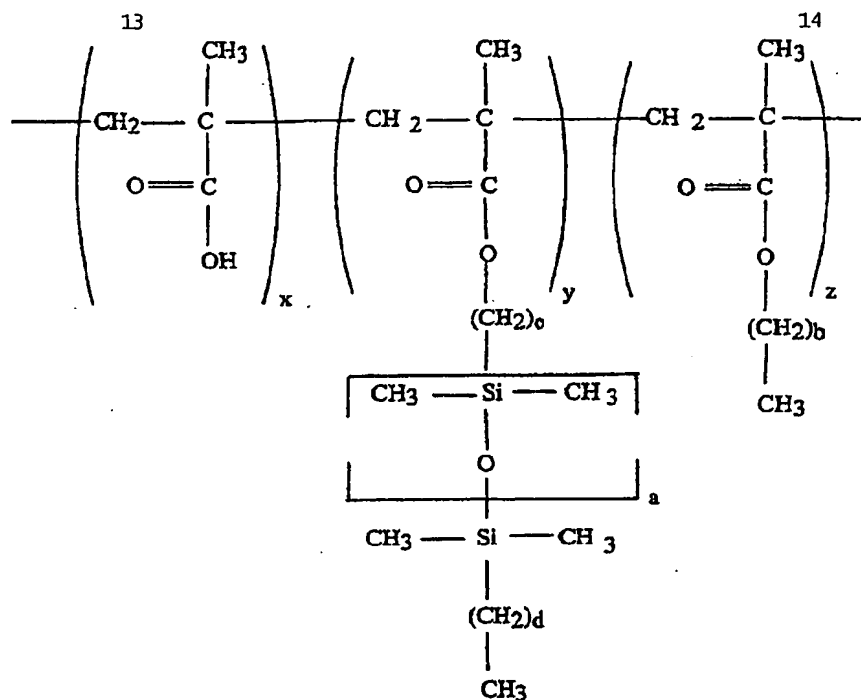
【0026】この種類の重合体分散剤で最も好ましいものは、主鎖に下記の式を有するものである。

【0027】

【化12】

(8)

特開平 11-349871

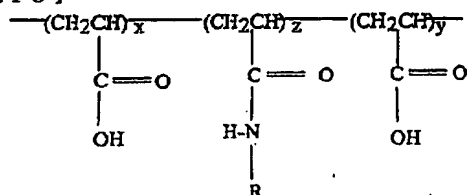


【0028】式中、xは約5～約100、好ましくは約15～約50、yは約1～約2、好ましくは約1、zは約1～約5、好ましくは約1；aは約3～約45、好ましくは約9、bは約3～約29、好ましくは約15～約17、cは約2～約8、好ましくは約3；dは0～約7、好ましくは約3である。これらの重合体分散剤は、本明細書に参照として添付されたピーチらの共出願の米国特許出願「顔料使用インク用重合体分散剤」に開示されている。本発明の分散剤の末端基は限定されていない。説明の目的で、チオ置換炭化水素も水素と同様に含まれる。

【0029】他の種類の重合体分散剤は、本明細書に参照として添付された1994年12月21日付、ピーチらの米国特許出願第08/360,200号明細書に記載されている。これらの物質は、約1,000～約5,000の間の重量平均分子量の親水性のポリアクリル酸の主鎖と、好ましくは1個の主鎖に結合した1個の側鎖を有する疎水性のセグメント側鎖を含むグラフト重合体である。この種の好ましい重合体は、下記の構造式の40一つを有するものである。

【0030】

【化13】

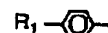


【0031】式中、x+yは約20～約200、zは約50

1～約10、RはC6-C36のアルキル又は、

【0032】

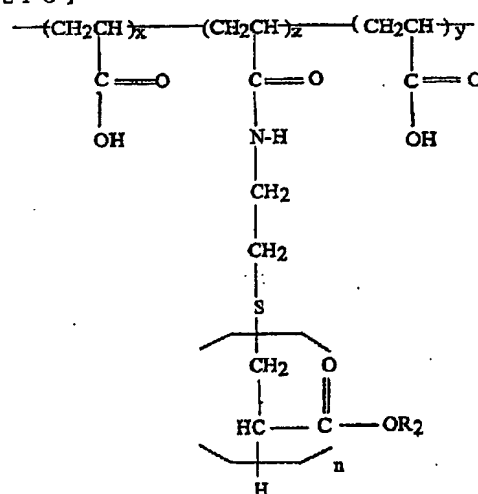
【化14】



ここでR1はC4-C20のアルキルもしくは下記の基である。

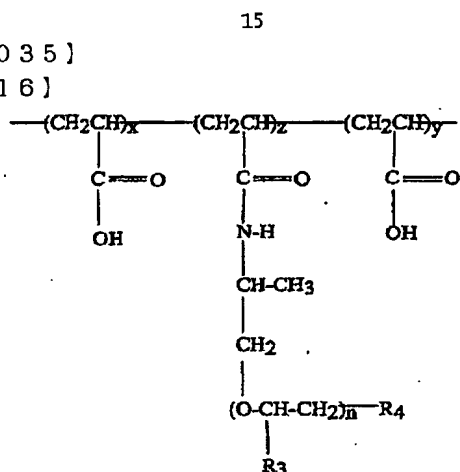
【0033】

30 【化15】



【0034】式中、x+yは約20～約200、zは約1～約10（ランダムに分散した）、nは約2～約40、R2はアルキル又はアリール、好ましくはブチル、又は

【0035】  
【化16】



(9)

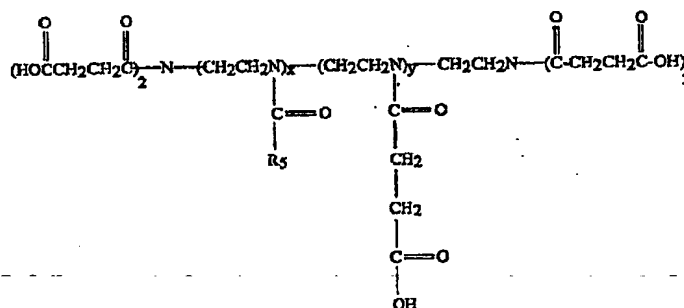
特開平11-349871

16

\*【0036】式中、x+yは約20~約200、zは約1~約10、R3はH又はCH3、R4はH、CH3、又はOCH3、nは約10~約60、又は、  
【0037】  
【化17】

10

\*



【0038】式中、yは約6~約20、xは約1~約5、R5はC6~C30のアルキルである。

【0039】本発明のグラフト共重合体分散剤は、粒子の安定性を得るために比較的分子量であり、安定なインクジェット印刷用インクに使用するために粘度が低い必要がある。このため、共重合体を生成するための極性溶媒重合法が選択される。このような方法により、得られる共重合体だけでなく、すべての出発原料（フリー・ラジカル開始剤、疎水性及び親水性モノマー、ならびに連鎖移動剤）の溶解性を維持することにより、共重合体の分子量と均一性が制御される。合成された共重合体は、インクジェット印刷用に処方するために、水性媒体に懸濁させる必要があるため、反応混合物中の極性有機溶媒から共重合体を回収し、水に溶解させる必要がある。代表的な極性重合溶媒からの共重合体回収方法は、以下の工程を含む。

1. 共重合体の溶液をヘキサンなどの非溶媒に添加して、溶液から重合体を沈殿させ、これにより共重合体を精製し、
2. 沈殿物を真空ろ過し、
3. 共重合体沈殿物を乾燥する。

【0040】次に共重合体粉末を水性塩基に溶解して、インクジェット印刷用インクの生成に使用することができる。この方法はコストが高く、不必要に複雑である。

【0041】極性有機重合溶媒から共重合体の分散剤を回収するための好ましい方法は、共重合体の分散剤をただ回収するだけでなく、これらの分散剤から生成されるインクジェットインクがサテライトやスプラッタを形成するのを減少させるような、印刷品質を改善するものである。具体的には、これらの好ましい方法は下記の工程を含む。

1. 溶媒を蒸発させた後、水性塩基に溶解し、
2. 溶媒を交換する。

【0042】溶媒蒸発及び溶解工程では、真空トレイ乾燥、回転蒸発乾燥、ドラム乾燥、回転円筒真空乾燥、又は噴霧乾燥など、共重合体の溶液を乾燥粉末に変換する標準的な方法により、極性溶媒を最初に共重合体から蒸発させる。次に、乾燥した共重合体粉末を水性塩基に溶解して、インクジェット用の顔料のインクの生成に使用できるようにする。

【0043】溶媒交換法工程では、重合反応器中の極性溶媒の約35%~約60%（好ましくは約50%）を蒸留により除去し、脱イオン水と水性塩基（例えば、KOH溶液）を加えてpHを約4.5~約6.5、好ましくは約5に調節する。沸点が水より低い極性溶媒の場合は、温度が全ての極性溶媒が除去される約100℃に達するまで、溶媒を蒸留させるためにこの混合物の温度をゆっくり上昇させる。（この工程は、極性溶媒の沸点が

30

40

50

水の沸点より高い場合には用いることができない。)さらに水性塩基(例えば、KOH溶液)をこの溶液に加えて、pHを約7〜約8.5、好ましくは約7.5に上昇させる。次いで、この溶液はインクジェット用の顔料インクの処方に使用される。

【0044】本発明のインク組成物の第2の成分は、不溶性の着色剤である顔料である。本発明の組成物には、顔料が最終組成物に対して、約0.1%〜約20.0%、好ましくは約0.25%〜約10.0%、最も好ましくは約0.5%〜5.0%存在する。実際に、本発明の重要な利点の一つは、低い顔料濃度(例えば0.5%〜5.0%の間)を有するインクの処方を可能にし、しかも高品質で、優れた光学密度を提供することである。本発明の実施に有用な顔料としては、本明細書に参照として添付された1992年2月4日付、マーラの米国特許第5,085,698号明細書に開示されているような、当業界で周知の従来の顔料のいずれをも使用することができる。顔料は単独で使用しても、組み合わせて使用してもよい。

【0045】顔料の粒子は、インクがインクジェット印刷装置、特に直径が通常約10μm〜約100μmである噴射ノズル中を自由に流動することができるように、十分小さい必要がある。粒径はまた、インクの寿命を通じて重要である顔料の分散安定性に影響を与える。微粒子のブラウン運動が粒子の凝集防止に役立ち、これにより製品をさらに安定化させる。色強度及び光沢を最大にするために、小さな粒子を用いることも望ましい。有用な粒径範囲は、約0.05ミクロン〜約15ミクロンである。好ましくは、顔料の粒径は約0.05ミクロン〜約5ミクロンの範囲であり、最も好ましくは、約0.05ミクロン〜約1ミクロンの範囲である。顔料は乾燥した形態でも湿潤した形態でも使用することができる。例えば、顔料は通常水性媒体中で製造され、水を含んだプレスケーキとして得られる。このプレスケーキの形態では、顔料は乾燥形態の場合のように凝集しない。したがって、水を含んだプレスケーキの形態の顔料は、乾燥した顔料を使用した場合のようにインクの製造工程において解凝集を行う必要がない。

【0046】金属又は金属酸化物の微粒子も本発明の実施に使用することができる。例えば、金属及び金属酸化物は、磁気インクジェット用インクの製造に適している。微粒子の酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、チタニアなどもまた使用することができる。さらに、微粉碎した金属粒子、例えば、銅、鉄、銅、アルミニウム、及び合金類は、適切な用途のために選択することができる。

【0047】本発明の実施に使用することのできる顔料の例には、アゾ・レーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリド

ン顔料、ジオキサジン顔料、チオインディゴ顔料、インドリン顔料、キノフタロン顔料などの多環式顔料；塩基性染料レーキ、酸性染料レーキなどの染料レーキ；ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、デイライト蛍光顔料などの有機顔料；酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料などがある。本発明において使用するのに好ましい顔料は、酸化チタン、酸化鉄及びカーボンブラックを含む。本発明において使用することのできる市販の入手可能な顔料の例には、商標名Heliogen ブルー L 6901F (BASF)、商標名Heliogen ブルー NBD 7010 (BASF)、商標名Heliogen ブルー K7090 (BASF)、商標名Heucophthal ブルー GXBT-583D (ヒューバック)、商標名Irgalite ルビン 4BL (チバ・ガイギー)、商標名Quindo マゼンタ (モベイ)、商標名Indofastブリリアント・スカーレット (モベイ)、商標名Hostaperm スカーレット GO (ヘキスト)、パーマネント・ルビン F6B (ヘキスト)、商標名Monastral スカーレット (チバ・ガイギー)、商標名Raven1170 (コル・ケム)、スペシャル・ブラック 4A (デグサ)、ブラックFW18 (デグサ)、商標名Sterling NS ブラック (キャボット)、商標名Sterling NSX 76 (キャボット)、Monarch880 (キャボット)、商標名Tipure R-101 (デュボン)、モガルL (キャボット)、BK 8200 (ポール・ウーリッチ)、商標名Heliogen グリーン K 8683 (BASF)、商標名Heliogen グリーン L9140 (BASF)、商標名Monastral レッドB (チバ・ガイギー)、商標名Monastral バイオレットR (チバ・ガイギー)、商標名Hostaperm オレンジ GR (ヘキスト)、商標名Paliogen オレンジ (BASF)、L75-2377 イエロー (サン・ケム)、L74-1357 イエロー (サン・ケム)、商標名Hostapermイエロー H4G (ヘキスト)、商標名Argazin イエロー 5GT (チバ・ガイギー)、パーマネント イエロー G3R-01 (ヘキスト)、商標名Novoperm イエロー FGL (ヘキスト)、商標名Chromophthal イエロー 3G (チバ・ガイギー)、ハンザ イエローX (ヘキスト)、商標名Dalarin イエローYT-858-D (ヒューバック)、ハンザブリリアント イエロー 5GX-02 (ヘキスト)、サンファースト15:3 (サンケミカル)、ならびにサンファースト15:4 (サンケミカル) などがある。

【0048】本発明のインク組成物の第3の成分は、水性キャリア媒体である。この成分は、水(好ましくは脱イオン水)又は水と少なくとも1種類の水溶性有機溶媒

の混合物である。水性キャリア成分は、本発明の組成物の約40.0%～約98.99、好ましくは約50.0%～約80.0%存在する。適当な混合物の選択は、処方される特定のインクの要件、例えば、望ましい表面張力及び粘度、使用する顔料、顔料インクに必要な乾燥時間、ならびにインクが印刷される紙の種類などに依存する。選択することができる水溶性有機溶媒の代表例としては、(1)メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのアルコール類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類又はケトアルコール類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；(4)酢酸エチル、乳酸エチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類；(5)ジエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコールなどの多価アルコール類；(6)エチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、プロピレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル)エーテルなどのアルキレングリコール類から誘導された低級アルキルモノ又はジエーテル類；(7)ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの窒素含有環式化合物、(8)ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホンなどのイオウ含有化合物がある。他の有用な溶媒には、ラクトン類及びラクタム類がある。

【0049】本発明でキャリア媒体として水と有機溶媒の混合物を使用する場合、媒体は通常、約0.1%の水/99.9%の有機溶媒～約99.9%の水/0.1%の有機溶媒を含有する。好ましい比は、約50%の水/50%の有機溶媒～約90.0%の水/約10.0%の有機溶媒である。これらの百分率は、水性キャリア媒体の全重量に対するものである。本明細書で使用する「有機溶媒」の用語で、水性キャリア媒体に使用されるものは、本発明の補助溶媒の成分として使用される特定の材料を含むことを意図するものでないことを理解されたい。

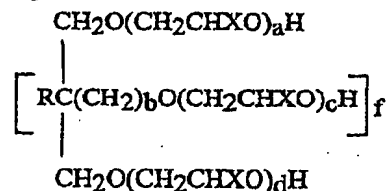
【0050】本発明の水性キャリア媒体成分に使用する好ましい有機溶媒には、エチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール類；非末端(ここで定義するような)のペンタンジオール、ヘキサンジオール、同族列ジオール類などのジ

オール類；ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエーテル類；グリセロール；及びエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、などの多価アルコールの低級アルキルエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；アセトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、スルホラン類、N-メチルピロリドンなどのエステル類；ガンマーブチロラクトンなどのラクトン類；2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム類がある。有機溶媒はインク組成物に乾燥時間の短縮、ブリードの減少、浸透性の増大などの有用な特性を与えるが、一般に(本明細書に定義する補助溶媒物質とは異なり)光学密度、組成物の安定性、又は印刷品質を改善することはない。特に好ましい有機溶媒には、グリセロール、チオジグリコール、n-プロパノール、及びこれらの混合物がある。

【0051】本発明の組成物で使用するのに必要な最後の成分は、補助溶媒混合物で、最終組成物の約1.0%～約75.0%、好ましくは約5.0%～約30.0%、最も好ましくは約10.0%～約30.0%を占める。この補助溶媒混合物は第一成分であるC2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物を含有する。さらに、第二成分であるポリエチレングリコール型化合物、ポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物、又はこれらの化合物の混合物も含有する。この補助溶媒混合物に使用される第2の成分は、分子量が約200～約5,000、好ましくは約200～約3,000の、ポリエチレングリコール、又はポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの混合物である。最も好ましくはポリエチレングリコール(PEG)が用いられ、好ましくは約200～1,000の分子量を有するポリエチレングリコールである。補助溶媒の第2の成分は、下記の式を有するポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物であってもよい。

【0052】

【化18】



【0053】式中、xはH又はCH3、RはH、C1～C4のアルキル、又は-CH2O(CH2CH2O)eH、bは0又は1、a+d+f(c+e)は約2～約100、fは約1～約6である。

【0054】本発明で有用なポリオールと酸化アルキレ

ンの縮合生成物は、ポリオールと酸化アルキレンの反応生成物である。これらは、本明細書に参照として添付された1993年1月19日付、マトリックらの米国特許第5,180,425号明細書に記載されている。これらの化合物は通常、水に対する溶解度が25℃で少なくとも約4.5%（すなわち水100部に対して4.5部）である。これらの化合物に使用する酸化アルキレンは、酸化エチレンもしくは酸化プロピレン、又は両酸化物の混合物である。単一の酸化アルキレンとの反応により、オキシアルキル化の度が異なる化合物の混合物を生じるが、示された構造は一連の酸化アルキレン単位を含有する平均的な組成に基づくものである。酸化プロピレンと酸化エチレンのランダム及びブロック共重合体を使用することができる。酸化アルキレンと反応したポリオールは、3個以上の水酸基を有していてもよい。有用なトリオールはグリセロール、トリメチロールプロパン、及びトリメチロールエタンである。1, 2, 4-ブ

表

\* タントリオールや1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの他のトリオール類も使用することができる。有用なテトロール類には、ペンタエリトリール、ジ(トリメチロールプロパン)、メチルグルコシドなどがある。グルコース、ペンツール、なども使用できる。ソルビツールは有用なヘキソールである。他の有用なヘキソール類には、ジペンタエリトリール及びビノシツールがある。ジオールの酸化アルキレン縮合生成物は、このような縮合生成物が通常、顔料分散液に相溶性でないので、本発明で使用するには一般に適当ではない。その例外のひとつはネオペンチルグリコールの酸化アルキレンとの縮合生成物である。

【0055】ポリオールと酸化アルキレンとの縮合生成物の例には下記のものがある。

【0056】

【表1】

製品	R	a + d + f		
		(c + e)	b	f
Liponic®EG-1 <sup>1</sup>	-H	26	0	1
Liponic®SO-20 <sup>1</sup>	-H	20	0	4
Photonic®PHO-7149 <sup>2</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.7	1	1
Photonic®PHO-7155 <sup>2</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.4	1	1
Voranol®230-660 <sup>3</sup>	-CH <sub>3</sub>	3.0	1	1
Voranol®234-630 <sup>3</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.0	1	1
Fomrez®T-279 <sup>4</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.1	1	1
Fomrez®T-315 <sup>4</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.1	1	1

<sup>1</sup> リボ・ケミカルズ・カンパニー、バターソン、N. J.

<sup>2</sup> ヘンケル・コーポレーション、アンブラー、P. A.

<sup>3</sup> ダウ・ケミカル・カンパニー、ミッドランド、M. I.

<sup>4</sup> ウィットコ・コーポレーション・オーガニック・デヴィジョン、ニューヨーク、N. Y.

【0057】本発明で使用するのに特に好ましいポリオールと酸化アルキレンとの縮合生成物は、上記のLiponic EG-1である。この材料はグリセレス-26のCTFAの名称を有し、グリセリンに26モルの酸化エチレンを付加したもので、リボ・ケミカルズ・カンパニー、バターソン、ニュージャージーから市販されている。

【0058】補助溶媒混合物の第一及び第二成分は、約90:10～約10:90の重量比（第一成分:第二成分）で存在する。補助溶媒混合物がポリエチレングリコール（PEG）型の化合物とC2-C8末端アルカンジオールを含有する場合は、最適なPEG:ジオールの重

量比は約50:50～約70:30である。補助溶媒混合物がポリオールと酸化アルキレンとの縮合生成物をC2-C8末端アルカンジオール又はこれらの混合物とともに含有する場合は、最適な縮合生成物:ジオール比は約95:5～約5:95である。一般に、最も好ましい助溶媒混合物の比は、約40:60～60:40である。

【0059】本発明のインク組成物は、このような組成物を製造するために当業界で知られているどのような方法によって調製してもよい。この組成物の重要な点は、顔料と重合体分散剤が、水性キャリアと補助溶剤混合物中で安定な分散液を形成することである。ひとつの方法

では、最初に顔料と重合体分散剤を共に混合し、次に、磨砕機によって磨砕して粒子を許容粒径に減少させる。次にこの材料を他のインク成分と混合する。所定の濃度のインクを得る。所望により界面活性剤を添加して顔料の分散を高め、インクの表面張力を変化させ、紙への浸透を制御することができる。好適な界面活性剤には、非イオン性、両性、及びイオン性界面活性剤がある。他の添加剤、例えば殺生剤、湿潤剤、キレート剤、粘度調整剤なども当業界で知られた利点を得るために、当業界で確立した使用濃度で、このインク組成物に添加することができ、一般に、顔料の分散を促進するために顔料の入った濃縮形態にあるインク・ジェット・インクを製造することが望ましい。次いで、このインクをインク・ジェット・印刷システムで用いるのに適切な濃度に希釈する。

【0060】インクジェット用の顔料インクを生成する方法では、通常粉碎ミルを使って粒子の大きさを減少させることが必要である。2年以上のインクの自己安定寿命の要求は、顔料の粒径が約200nm未満、好ましくは約400nm未満であることを必要とする。このような粒径は、小さい粉碎媒体を使用して顔料粒子を延びせん断することにより得られる。顔料インクの調製に使用する代表的な媒体には、ステンレス・スチール、ケイ酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ガラス及びプラスチックの球状粒子が含まれる。この粉碎工程で使用する表面積の大きい微粒子は、摩耗してインク分散液中に混入し、最終処方を汚染することがある。この汚染は、種類と量にもよるが、インクの特性に悪影響を与えることがある。例えば、汚染により色顔料処方（特に黄色などの淡色）の変色、媒体が処方の化学薬品と反応することによるpHの変化、インクろ過の困難、及び印刷カートリッジの耐用寿命を通じてのインク機能の安定性低下などが生じることがある。好ましい粉碎媒体は、高度に平滑で均一な表面を有する高密度で高硬度の球状セラミック粒子である。本発明のインクの製造に使用するために特に好ましい粉碎媒体は、日本化学陶業が製造し、フィラデルフィアのSEファイアストーン・アソシエーツがYTZセラミック・ピースの名称で市販している材料である。この材料は、高純度の酸化ジルコニウムのコアをイットリウム処理して耐摩耗性を高めた球状のセラミック粒子である。この粒子は完全な球形で、きわめて平滑で均一な表面を有し、密度が6.0g/cm<sup>3</sup>、硬度が91である。このような材料の製法の例については、本明\*

#### 処方A

成分	量
カーボンブラック（キャボット社、モナーク800）	26.0g
ターポリマーL原液	54.0g
脱イオン水	100.0g

#### 処方B

成分	量
----	---

\* 細書に参照として添付された1982年11月25日公開の特開昭57-191234号明細書及び1981年11月11日公開の特開昭56-145118号明細書に記載されている。

【0061】下記の例は、本発明のインク組成物の製造及び使用法を詳細に示すものである。これらの詳細な説明は、上記の更に一般的な説明の範囲内にあり、これを例示するものである。これらの例は説明の目的のみであり、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0062】実施例1

本発明のインク組成物は、下記の一般式を有する重合体分散剤（以下、「ターポリマーL」と記す）を使用した。

【0063】

【化18】

【0064】（1）ターポリマーLの調製

ターポリマーLは下記のようにして生成した。メタクリル酸22.8g（265ミリモル）、末端基にモノメタクリルオキシプロピル基を有するポリジメチルシロキサン（PDMS-MA）7.84g（8.7ミリモル、分子量900）、ステアリルメタクリレート2.95g（8.7ミリモル）、ドデカンチオール2.06g（9.9ミリモル）、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.64g（2.84ミリモル）、及びイソプロピルアルコール100mlの溶液を、アルゴンで脱気（一部排気後ファイアストーン・バルブを使用してアルゴンを充填する工程を反復）した後、70℃で16時間加熱した。この混合物を室温に冷却した後、1.0リットルのヘキサンに高速で攪拌しながら徐々に添加した。得られた固体を減圧濾過して分離し、真空中において80℃で一夜乾燥した。反応収率は約85%であった。この共重合体の特性は、プロトンNMR及びGPCによって決定した。

【0065】分散剤の原液は、下記のようにして生成した。脱イオン水40gを入れた400mlビーカーを、マグネチック・スター付のホット・プレート上に載置した。ターポリマーL12gを攪拌しながらビーカー中に加えた後、20%KOH溶液18gをこれに加えた。この混合物を50℃で2時間加熱した。必要があれば、20%KOH溶液を添加してpHを7.5に調節した。次に脱イオン水を加えて上記の原液重量を100g（ターポリマーL12%）とした。

【0066】

25

26

カーボンブラック

(デグサ社、スペシャル・ブラック4A)

26.0g

ターポリマーL原液

54.0g

脱イオン水

100.0g

【0067】処方A及びBは、下記のようにして処方した。成分をあらかじめ塊が見えなくなるまで機械的に攪拌することによって前混合した。この混合物を、10～12メッシュのケイ酸ジルコニウム・ショット付のシェグバリ磨砕機モデル01std型で700rpmの速度で分散させた。この磨砕工程は、通常最低1時間行う

\*が、温度を制御してこれより長時間行うこともできる。ターポリマーコンセントレートを磨砕機から取り出し、脱イオン水を加えて最終固形分を12%にした。

【0068】処方Aについて述べた分散液を使用して、下記の成分を有するインク組成物を調製した。

カーボンブラック

4% (重量)

ターポリマーL

1%

ポリエチレングリコール (分子量400)

10%

1,3-プロパンジオール

10%

脱イオン水

75%

【0069】インク組成物は下記の手順で調製した。

(1) 脱イオン水、PEG、及び1,3-プロパンジオールを20分間混合した。

(2) ターポリマーコンセントレート (処方A) を攪拌しながら上記混合物に添加した。攪拌を20分間続け

※ (4) 1.2μmで濾過した。

【0070】このインクをインクジェット・プリンタで使用し、代表的な6種類の異なる紙に印刷して試験した場合、良好な保守特性、良好な光学密度、及び高度の好ましい印刷特性を示した。

【0071】実施例2

(3) 20% KOH溶液を加えて組成物のpHを8.3に調節した。

※ 実施例1に記載の処方Bとその製法を用いて、下記の成分を有するインク組成物を調製した。

カーボンブラック

3%

ターポリマーL

0.75%

ポリエチレングリコール (分子量400)

14%

1,3-プロパンジオール

6%

脱イオン水

76.25%

このインクをインクジェット・プリンタで使用し、代表的な6種類の異なる紙に印刷して試験した場合、良好な光学密度、良好な保守特性、及び高度の好ましい印刷特性を示した。

★【0072】実施例3

30 実施例1に記載の処方Aとその製法を用いて、下記の成分を有するインク組成物を調製した。

カーボンブラック

3%

ターポリマーL

0.75%

ポリエチレングリコール (分子量400)

10%

1,3-プロパンジオール

10%

脱イオン水

76.25%

このインクを従来のインクジェット・プリンタで使した場合、良好な保守特性を示し、良好な光学密度とともに高度の好ましい一連の印刷特性を示す印刷物が得られた。

☆【0073】実施例4

40 実施例1に記載の処方Bとその製法を用いて、下記の成分を有するインク組成物を調製した。

カーボンブラック

3%

ターポリマーL

1%

商標名Liponic EG-1

10%

1,3-プロパンジオール

10%

脱イオン水

76%

このインクを従来のインクジェット・プリンタで使すると、良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印刷して試験した場合、(良好な光学密度を含む) 優れた印刷特性を示した。

【0074】実施例5

実施例1に記載の処方Bとその製法を用いて、下記の成分を有するインク組成物を調製した。



27

28

カーボンブラック	3%
ターポリマーL	0.75%
1, 3-プロパンジオール	10%
ポリエチレングリコール (分子量400)	10%
脱イオン水	76.25%

このインクをインクジェット・プリンタで使用する、 \* 【0075】実施例6  
 良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印刷して 実施例1に記載の製法を用いて、下記の成分を有するイ  
 試験した場合、良好な光学密度を示した。 \* ンク組成物を調製した。

カーボンブラック (FW18、デグサ社、 リッジフィールドパーク、N. J.)	3%
ターポリマーL	0.75%
1, 3-プロパンジオール	10%
ポリエチレングリコール (分子量400)	10%
脱イオン水	76.25%

このインクを従来のインクジェット・プリンタで使用する \* 【0076】実施例7  
 ると、良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印 実施例1に記載の製法を用いて、下記の成分を有するイ  
 刷して試験した場合、良好な光学密度を示した。 \* ンク組成物を調製した。

カーボンブラック (FW18)	3%
ターポリマーL	0.75%
1, 3-プロパンジオール	10%
商標名Liponic EG-1	10%
商標名Kathon PFR (殺生剤、ローム&ハース)	0.15%
脱イオン水	76.10%

このインクを従来のインクジェット・プリンタで使用する ★ 【0077】実施例8  
 ると、良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印 実施例1に記載の製法を用いて、下記の成分を有するイ  
 刷して試験した場合、良好な光学密度を示した。 ★ ンク組成物を調製した。

カーボンブラック (スペシャルブラック4A)	3%
ターポリマーL	0.75%
1, 4-ブタンジオール	10%
ポリエチレングリコール (分子量600)	10%
n-プロパノール	0.2%
脱イオン水	75%

このインクを従来のインクジェット・プリンタで使用する  
 ると、良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印  
 刷して試験した場合、良好な光学密度を示した。

#### 【0078】実施例9～11

1, 3-プロパンジオールの代わりに1, 5-ペンタン  
 ジオール、1, 6-ヘキサンジオール及び1, 7-ヘプ  
 タンジオールを用いた以外は、実施例3で説明したのと  
 同様の方法で実施例9～11を調製した。得られたイン  
 ク組成物は、従来のインクジェット・プリンタで使用する  
 ると、良好な保守特性を示し、代表的な6種類の紙に印  
 刷して試験した場合、良好な光学密度を示した。

#### 【0079】

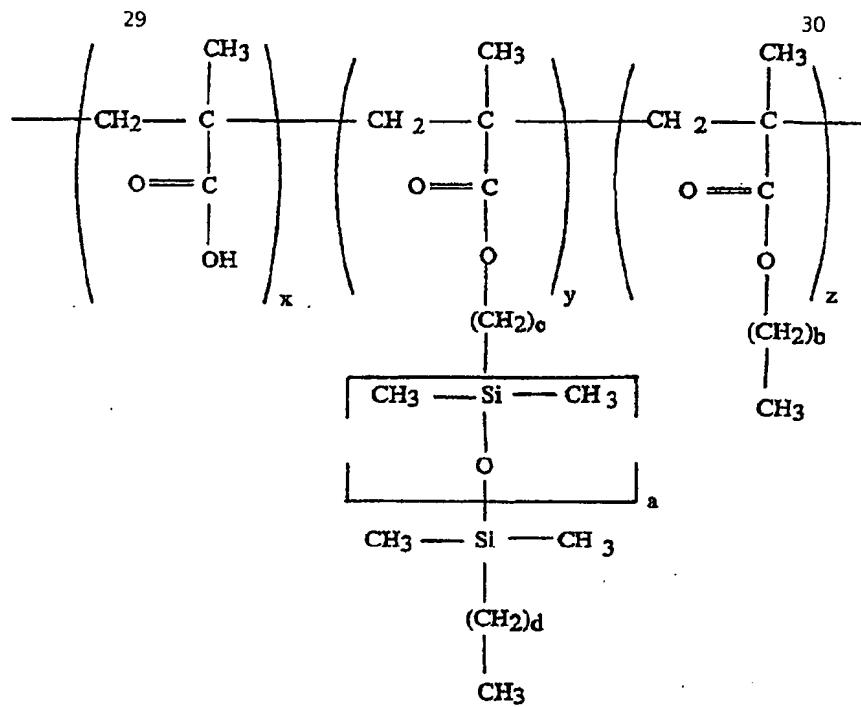
【発明の効果】実施例1～11のインクは、少なくとも  
 約1.35の平均光学密度 (マクベスデンシオメータに

よる測定として)を有していた。このインクはまた、良  
 好な保守特性と印刷特性を示した。“良好な保守特性”  
 とは、移動可能でない残留インクの副生成物が印刷後の  
 インク・ジェット・プリントヘッド上に全く形成されな  
 いことを意味し、この副生成物は、印刷資料の目視検査  
 によって調べられ、劣悪な印刷品質を引起すものであ  
 る。“良好な印刷特性”とは、フェザリングの許容可能  
 なレベルを意味すると共に、望ましくないインク滴が目  
 視検査による調べで存在しないことである。本発明の補  
 助溶媒を有しない従来のインクは、上述の良好な保守特  
 性と印刷特性だけでなく、少なくとも約1.35の平均  
 光学密度を同時に示すことがない。

#### 【化19】

(16)

特開平 11-349871



フロントページの続き

(72)発明者 アンナ・マリー・ピアソン  
 アメリカ合衆国 40475 ケンタッキー、  
 リッチモンド、ハイランズ・ドライブ  
 1012

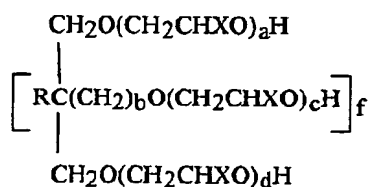
【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

### INK COMPOSITIONS

## 2. Claims

1. An aqueous ink composition suitable for use in ink jet printers comprising:
  - (a) from about 0.1% to about 20.0% by weight of a colorant;
  - (b) from about 0.001% to about 40.0% by weight of a polymeric dispersant for said colorant;
  - (c) from about 40.0% to about 99.0% by weight of an aqueous carrier; and
  - (d) from about 1.0% to about 75.0% by weight of a cosolvent mixture comprising:
    - (1) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or a mixture thereof; and
    - (2) a material selected from the group consisting of:
      - (i) polyethylene glycols, and mixed poly(ethylene) (propylene) glycols, having a molecular weight of from about 200 to about 5,000;
      - (ii) a polyol/polyalkylene oxide condensate having the formula



wherein X is H or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, R is H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>H, b is 0 or 1, a+d+f (c+e) is

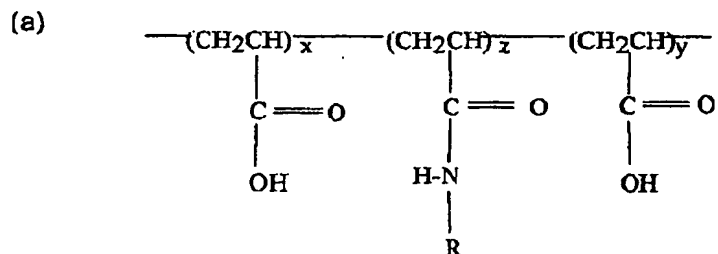
from about 2 to about 100, and f is from about 1 to about 6; and

(iii) mixtures thereof;

wherein the weight ratio (1):(2) is from about 95:5 to about 5:95.

2. An ink composition according to Claim 1 wherein the cosolvent mixture comprises:
  - (1) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or a mixture thereof; and
  - (2) a material selected from the group consisting of
    - (i) polyethylene glycol having molecular weight of from about 200 to about 5,000;
    - (ii) the polyol/alkylene oxide condensate wherein X is hydrogen, R is hydrogen, b is 0, f is 1, and a+d+f (c+e) is 26; and
    - (iii) mixtures thereof.
3. An ink composition according to Claim 2 which contains from about 1.0% to about 75.0% of said cosolvent mixture.
4. An ink composition according to Claim 3 wherein, in the cosolvent mixture, the polyethylene glycol component (i) is polyethylene glycol having a molecular weight of about 200 to about 1,000.
5. An ink composition according to Claim 4 wherein the cosolvent mixture is a mixture of 1,3-propanediol and polyethylene glycol having a molecular weight of about 200 to about 1,000.
6. An ink composition according to Claim 4 wherein the weight ratio (1):(2) is about 40:60 to about 60:40.

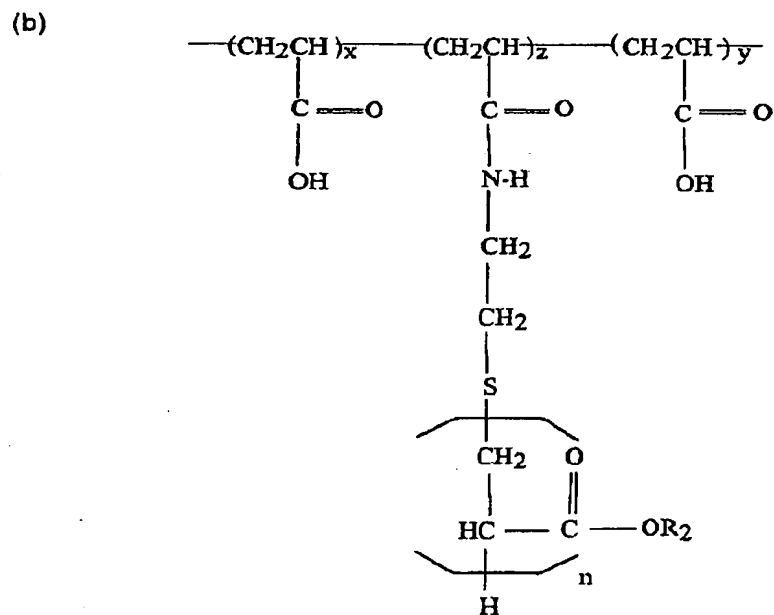
7. An ink composition according to Claim 1 wherein the polymeric dispersant is selected from the group consisting of:



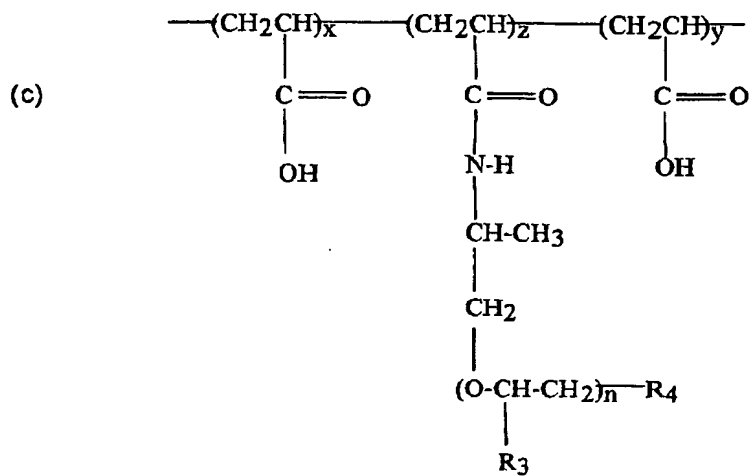
where  $x+y$  is from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10, and  $R$

is  $\text{C}_6\text{--C}_{36}$  alkyl or  $\text{R}_1\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$

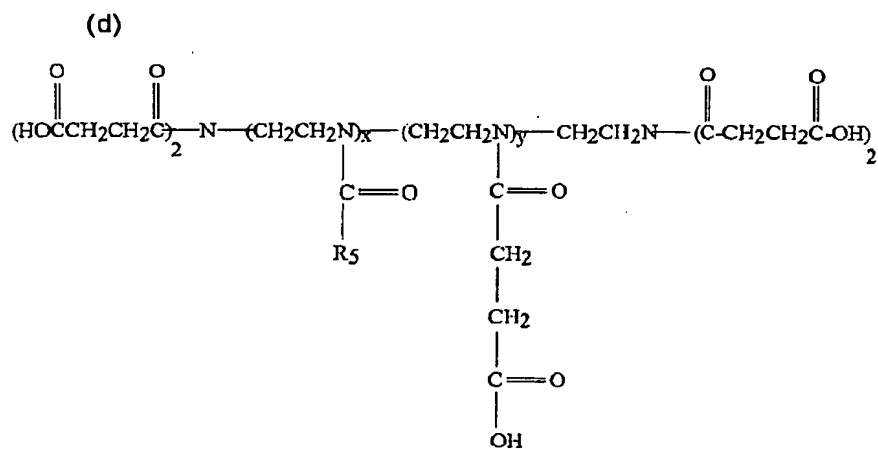
where  $\text{R}_1$  is a  $\text{C}_4\text{--C}_{20}$  alkyl;



where  $x+y$  is from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10  
(randomly dispersed),  $n$  is from about 2 to about 40 and  $R_2$  is alkyl or aryl;



where  $x+y$  is  
from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10 (randomly  
dispersed),  $R_3$  is H or  $\text{CH}_3$ ,  $R_4$  is H,  $\text{CH}_3$  or  $\text{OCH}_3$ , and  $n$  is from about 10 to  
about 60; and

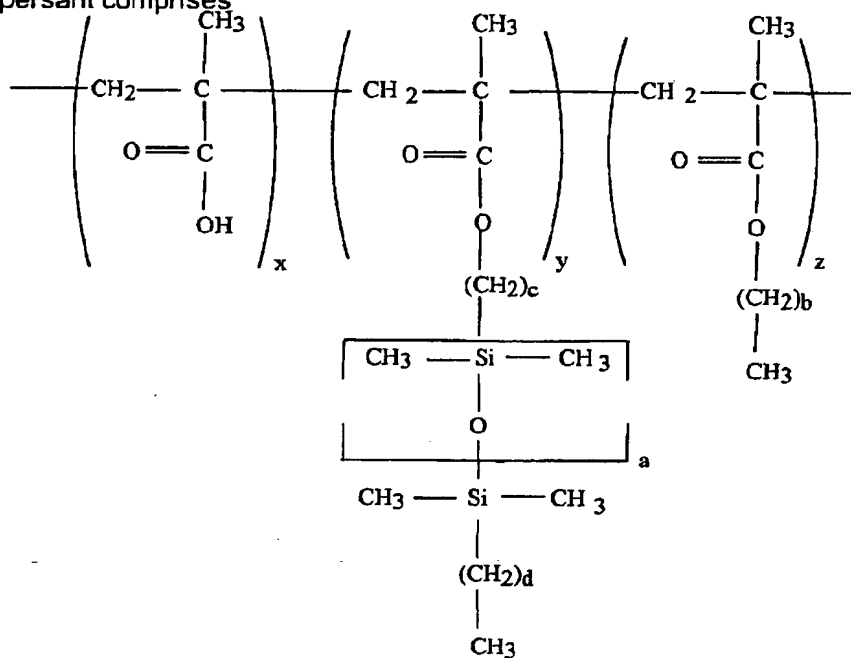


where y is from about 6 to about 20, x is from about 1 to about 5, and  $R_5$  is a  $C_6$ -  $C_{30}$  alkyl.

8. An ink composition according to Claim 7 wherein the aqueous carrier is water or a mixture of water and an organic solvent selected from the group consisting of ethylene glycol, 1,2,6-hexanetriol, thiodiglycol, hexylene glycol, diethylene glycol, pentanediol; hexanediol, propylene glycol laurate, glycerol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monoethyl ether, methanol, ethanol, propanol, butanol, acetone, tetrahydrofuran, dioxane, ethyl acetate, sulfolanes, lactones, lactams and mixtures thereof.
9. An ink composition according to Claim 8 wherein said colorant is a pigment selected from the group consisting of carbon black, titanium dioxide and iron oxide.
10. An ink composition according to Claim 9 which contains from about 0.5% to about 5.0% of the colorant.
11. An ink composition according to Claim 9 wherein the polymeric dispersant is a graft copolymer, having a molecular weight from greater than about 600 to about 20,000, comprising:
  - (a) a hydrophilic polymeric segment;
  - (b) a hydrophobic polymeric segment, having a molecular weight of from about 400 to about 3,000, which incorporates a hydrolytically stable siloxyl substituent; and

surfactant macromers, protective colloid macromers, and non-siloxyl hydrophobic monomers.

12. An ink composition according to Claim 11 wherein the polymeric dispersant comprises



wherein x is from about 5 to about 100, y is from about 1 to about 2, z is from about 1 to about 5, a is from about 3 to about 45, b is from about 3 to about 29, c is from about 2 to 8, and d is from 0 to about 7.

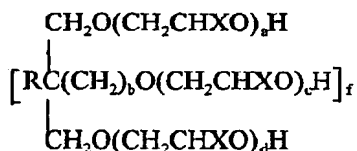


13. An ink composition according to Claim 11 wherein the cosolvent mixture comprises:
- (1) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or mixture thereof; and
  - (2) a material selected from the group consisting of:
    - (i) polyethylene glycol having a molecular weight of from about 200 to about 5,000;
    - (ii) a polyol/alkylene oxide condensate wherein X is hydrogen, R is hydrogen, b is 0, f is 1, and a+d+f (c+e) is 26; and
    - (iii) mixtures thereof.
14. An ink composition according to Claim 13 which contains from about 1.0% to about 75.0% by weight of the cosolvent mixture.
15. An ink composition according to Claim 14 wherein the cosolvent mixture comprises:
- (1) 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-pentanediol or a mixture thereof; and
  - (2) a material selected from the group consisting of:
    - (i) polyethylene glycol having a molecular weight of about 400;
    - (ii) a polyol/alkylene oxide condensate wherein X is hydrogen, R is hydrogen, b is 0, f is 1, and a+d+f (c+e) is 26; and
    - (iii) mixtures thereof.
16. An ink composition according to Claim 15 wherein the weight ratio (1):(2) is about 40:60.

17. An ink composition according to Claim 16 wherein the aqueous carrier is water or a mixture of water with an organic solvent selected from the group consisting of glycerol, thiodiglycol, n-propanol and mixtures thereof, wherein the aqueous carrier comprises from about 50% water/50% organic solvent to about 99.9% water/0.1% organic solvent, and all percents are by weight.

18. A cosolvent mixture comprising:

- (1) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or mixture thereof; and
- (2) a material selected from the group consisting of:
  - (i) polyethylene glycols, and mixed poly(ethylene) (propylene) glycols, having a molecular weight of from about 200 to about 5,000.
  - (ii) a polyol/polyalkylene oxide condensate having the formula



wherein X is H or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, R is H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>H, b is 0 or 1, a+d+f (c+e) is from about 2 to about 100, and f is from about 1 to about 6; and

- (iii) mixtures thereof;

wherein the weight ratio (1):(2) is from about 95:5 to about 5:95

19. A cosolvent mixture in accordance with claim 18 wherein said terminal alkanediol is 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-pentanediol or a mixture thereof.

### 3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to ink compositions used in ink jet printers.

Ink jet printing is accomplished by ejecting ink from a nozzle toward paper or another print medium. The ink may be driven toward the medium in a variety of ways. For example, in electrostatic printing, the ink is driven from a nozzle toward a medium by an electrostatic field. Another ink jet printing procedure, known as squeeze tube, employs a piezo-electric element in the ink nozzle. Electrically-caused distortions of the piezo-electric element pump the ink through the nozzle and toward the print medium. In still another ink jet printing procedure, known as thermal or bubble ink jet printing, the ink is driven from the nozzle toward the print medium by the formation of an expanding vapor phase bubble in the nozzle. These various printing methods are described in "Output Hard Copy Devices," edited by Durbeck and Sherr, Academic Press, 1988 (see particularly chapter 13, entitled "Ink Jet Printing").

Ink compositions used in ink jet printers generally comprise deionized water; a water-soluble or water-miscible organic solvent, and a colorant. Generally, the colorant is a soluble dye. Unfortunately, inks comprising soluble dyes can exhibit many problems, such as poor water-fastness, poor light-fastness, clogging of the jetting channels as a result of solvent evaporation and changes in the dye's solubility, dye crystallization, poor print quality including ink bleeding and feathering, poor thermal stability, chemical instability, and ease of oxidation.

Many of these problems can be overcome by replacing the soluble dyes used in the ink formulations with insoluble pigments. In general, pigments have superior properties when compared to dyes, particularly in terms of water-fastness, light-fastness, thermal stability, oxidative stability, and compatibility with both coated/treated and plain papers. However, because the pigments are insoluble in the ink composition and must,

therefore, be included as a dispersion, a new set of problems arises. Stability of the ink is critical, both in terms of maintaining uniformity of properties and assuring that pigment does not clog the ink jets during gaps in usage. The ideal, both for stability and cost reasons, of course, would be to utilize the minimum amount of pigment necessary in the ink composition. However, decreasing the amount of pigment in the ink compositions can lead to images having poor optical densities. Further, because of the compositional balancing required to assure the necessary stability, it is also important to assure that the composition has an appropriate viscosity for use in an ink jet printer, as well as good printing properties such as good water-fastness, light-fastness, and minimized running and feathering when applied to the paper. It has been very difficult to develop an ink formulation which optimizes all of these properties. The general approach has been to adjust the dispersants and solvent systems of ink compositions in an attempt to balance and optimize these often competing properties. Prior to the present invention, however, a formulation which optimizes all of these properties had not been achieved without requiring the use of specific polymeric dispersants.

U.S. Patent 5,180,425, Matrick, et al., issued January 19, 1993, describes ink jet ink compositions which include an aqueous carrier medium, a pigment dispersion, and a polyol/alkylene oxide cosolvent. These inks are taught to provide long functional life to ink jet printers and to resist film formation. Liponic EG-1 is one of the preferred cosolvents disclosed. Other optional solvents which may be used in the described invention include polyethylene glycol.

U.S. Patent 5,302,197, Wickramanayke, issued April 12, 1994, describes aqueous ink jet ink compositions which comprise a pigment dispersion, an aqueous carrier medium, and a cosolvent mixture which includes a polyol/alkylene oxide condensate together with a cyclic amide derivative. Liponic EG-1 is taught to be useful as the polyol/alkylene oxide condensate component.

European Patent Application 603,469, Chan, et al., published June 29, 1994, describes ink jet inks comprising an aqueous carrier medium, specifically-defined alkyl polyol ether cosolvents, and a pigment dispersion (pigment particles stabilized by a dispersant). These inks are taught to provide a good balance of viscosity, surface tension, resistance to nozzle pluggage, print quality, light stability and smear and water resistance. The solvents which may be used in the disclosed invention include 1,2,3-butanetriol.

U.S. Patent 4,597,794, Ohta, et al, issued July 1, 1986, describes an ink formulation used in ink jet printing processes which is said to form a clear image and have good physical properties. Specifically disclosed solvents for use in the ink include polyethylene glycol and 1,2,6-hexanetriol.

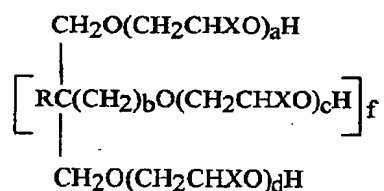
It has now been discovered that the use of a very specific cosolvent mixture containing C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or mixture thereof together with either (a) a low molecular weight polyethylene glycol or related compound or (b) a polyol/alkylene oxide condensate, in an aqueous ink composition containing a dispersion of an insoluble pigment, provides a unique blend of optimized properties. Specifically, these compositions provide excellent properties in terms of stability, optical density (even when low levels of pigment are utilized), viscosity, printing characteristics (water-fastness, minimized feathering, minimized running of ink on the printed page), and printer maintenance problems (i.e., minimized clogging of the printer jets during gaps in printer usage). None of the patents, discussed above, describes or suggests the specific cosolvent combinations of the present invention.

It is, therefore, an object of the present invention to provide an improved pigmented ink composition for ink jet printers which comprises a very specific cosolvent system.

Other objects and advantages of the present invention will become apparent from the following disclosure.

The present invention relates to an aqueous ink composition suitable for use in ink jet printers comprising:

- (a) from about .01% to about 20.0% of an insoluble pigment;
- (b) from about 0.001% to about 40.0% of a polymeric dispersant for said pigment;
- (c) from about 40.0% to about 99.0% of an aqueous carrier; and
- (d) from about 1.0% to about 75.0% of a cosolvent mixture comprising (1) a C<sub>2</sub> to C<sub>8</sub> terminal alkanediol or mixture thereof, and (2) a material selected from the group consisting of:
  - (i) polyethylene glycols, and poly(ethylene) (propylene) glycols, having a molecular weight of from about 200 to about 5,000;
  - (ii) a polyol/alkylene oxide condensate having the formula



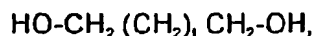
wherein X is H or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, R is H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>H, b is 0 or 1, a+d+f (c+e) is from about 2 to about 100, and f is from about 1 to about 6; and

- (iii) mixtures thereof;

wherein the weight ratio (1):(2) is from about 95:5 to about 5:95.

All percentages and ratios used herein are "by weight" unless otherwise specified. All molecular weights, used herein, are number average molecular weights unless otherwise specified. A C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol is

defined to mean a diol having hydroxy groups at each end like, for example, an alkanediol having the formula:



wherein  $t$  is about 0 to about 6.

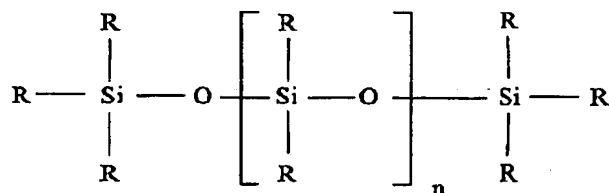
The present invention relates to aqueous ink compositions suitable for use in ink jet printers. These compositions contain a colorant such as an insoluble pigment (e.g., carbon black, cyan, magenta or yellow pigments), a polymeric dispersant for the pigment (the pigment and the dispersant being present in the composition as a dispersion), an aqueous carrier, and a specifically-defined cosolvent mixture. Each of these required components, as well as some optional components, will be described in detail below.

The polymeric dispersant is included in the compositions of the present invention in an amount of from about 0.001% to about 40.0%, preferably from about 0.25% to about 10.0%, most preferably from about 0.5% to about 5.0%, of the final composition. Polymeric dispersants suitable for use in the present invention include any of the anionic, cationic or nonionic polymers known in the art as suitable for use as dispersants in ink jet ink preparations. Examples of such materials are described in U.S. Patent 5,310,778, Shor, et al., issued May 10, 1994, incorporated herein by reference. Such polymeric dispersants may be homopolymers, copolymers, branched polymers or graft polymers. They may be random or block polymers.

AB, BAB and ABC block interpolymers represent one type of polymeric dispersants useful in the present invention. Preferred are AB, BAB and ABC block interpolymers derived from at least one alkyl acrylic or methacrylic acid ester and amine-substituted acrylic or methacrylic ester monomers. Preferred AB and BAB block interpolymers and their process of preparation are described in U.S. Patent 5,085,698, Ma, et al., issued February 4, 1992, incorporated herein by reference.

The polymeric dispersants useful in the present invention generally include both hydrophobic and hydrophilic polymeric segments, the hydrophobic segments tending to bind with the pigment particles in the ink composition and the hydrophilic segments tending to be solvated by the liquid ink medium thereby serving to stabilize the dispersion by steric and/or ionic mechanisms.

A preferred class of polymeric stabilizers for use in the present invention include block or graft copolymers comprising a hydrophilic polymeric segment and a hydrophobic polymeric segment which includes a hydrolytically stable siloxyl substituent. A particularly preferred subgroup of these dispersants are graft copolymers which comprise a hydrophilic polymeric segment (particularly an acrylate or methacrylate copolymer) together with a hydrophobic polymeric segment derived from the macromer having the formula:



wherein n is from 2 to 16 and each R is independently a lower alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) or siloxyl. These materials are disclosed in U.S. Patent Application Serial No. 08/360,199, Beach, et al., filed December 21, 1994, incorporated herein by reference.

Another class of preferred polymeric dispersants include graft copolymers, having a molecular weight from greater than about 600 to about 20,000, comprising:

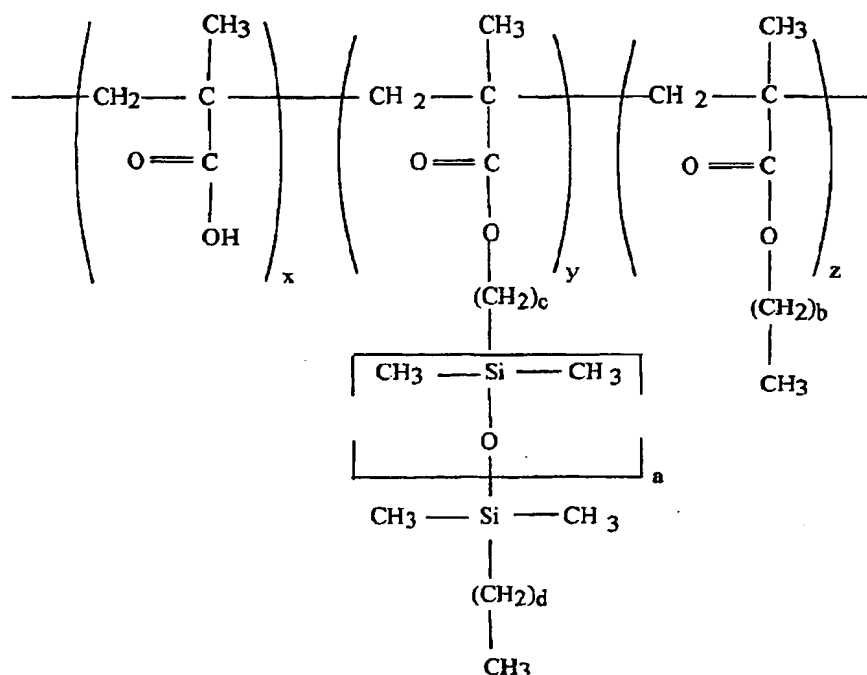
- (a) a hydrophilic polymeric segment;



- (b) a hydrophobic polymeric segment, having a molecular weight of from about 400 to about 3,000, which incorporates a hydrolytically stable siloxyl substituent; and
- (c) a stabilizing segment having a molecular weight of from about 200 to about 2,000, selected from the group consisting of reactive surfactant macromers, protective colloid macromers, and non-siloxyl hydrophobic monomers.

The preferred monomer ratio (a):(b) is from about 10:1 to about 100:1, while the preferred monomer ratio (b):(c) is from about 2:1 to about 1:5. The preferred hydrophilic polymer segments include a carboxy substituent and are most preferably acrylate or methacrylate polymeric materials. The preferred siloxane-containing hydrophobic polymeric segment is an acryloyl- or methacryloyl-terminated polydialkylsiloxane macromer. Most preferred hydrophobic segments have a molecular weight of from about 400 to about 2,000 and incorporate a dimethylpolysiloxy group. Preferred stabilizing segments include stearyl acrylate, stearyl methacrylate, lauryl acrylate, lauryl methacrylate, nonylphenol acrylate, nonylphenol methacrylate, nonylphenoxy poly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> methacrylate, wherein n is from about 1 to about 40; nonylphenoxy poly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> acrylate, wherein n is from about 1 to about 40; methoxypoly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> methacrylate, wherein n is from about 5 to about 40; methoxypoly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> acrylate, wherein n is from about 5 to about 40; stearyloxypoly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> methacrylate, wherein n is from about 1 to about 20; stearyloxypoly(ethyleneoxy)<sub>n</sub> acrylate, wherein n is from about 1 to about 20; fluorinated C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> alkyl methacrylate; fluorinated C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> alkyl acrylate; poly(propylene glycol) methyl ether methacrylate; poly(propylene glycol) methyl ether acrylate; poly(propylene glycol) 4-nonylphenyl ether methacrylate; poly(propylene glycol) 4-nonylphenyl ether acrylate; methacryloxy-trimethylsiloxy-terminated polyethylene oxide; acryloxy-trimethylsiloxy-terminated polyethylene oxide; and mixtures thereof.

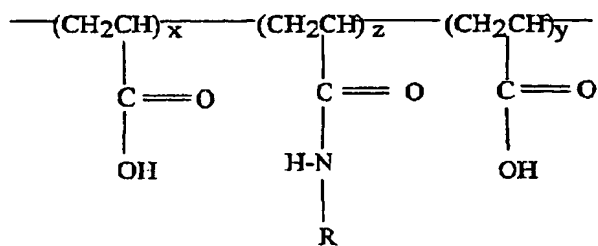
The most preferred polymeric dispersant of this class has the structural formula:




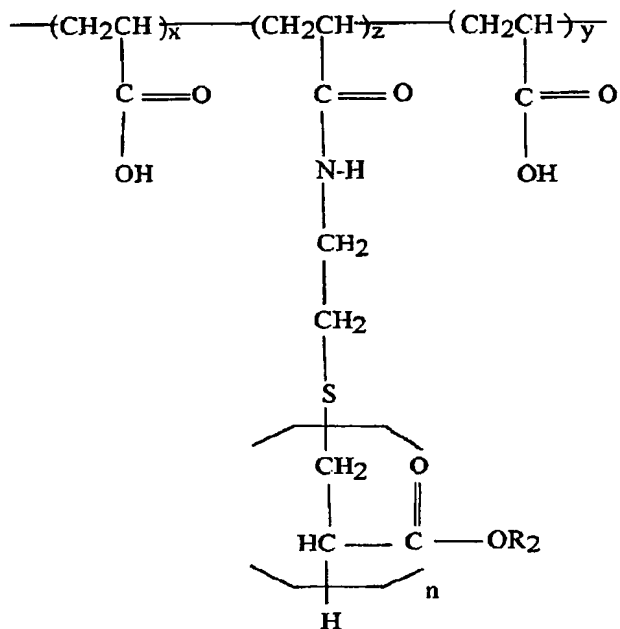
wherein x is from about 5 to about 100, preferably from about 15 to about 50; y is from about 1 to about 2, preferably about 1; z is from about 1 to about 5, preferably about 1; a is from about 3 to about 45, preferably about 9; b is from about 3 to about 29, preferably from about 15 to about 17; c is from about 2 to about 8, preferably about 3; and d is from 0 to about 7, preferably about 3. These polymeric dispersants are disclosed in a concurrently-filed U.S. patent application entitled "Polymeric Dispersants For Pigmented Ink", Beach, et al., incorporated herein by reference. It is noted herein that the end groups on the dispersants of this invention are not limited. For illustrative purposes, they can include thio-substituted hydrocarbons, as well as hydrogen.

Another group of preferred polymeric dispersants are those described in U.S. Patent Application Serial No. 08/360,200, Beach, et al., filed December 21, 1994, incorporated herein by reference. These materials are graft polymers which comprise a hydrophilic polyacrylic acid backbone of weight average molecular weight between about 1,000 and about 5,000, and

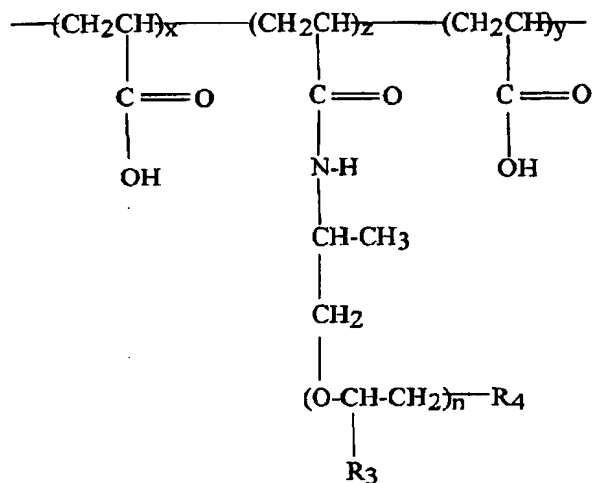
hydrophobic segment side chains preferably with one side chain attached to one backbone chain. Preferred polymers of this class are those having one of the following formulas:



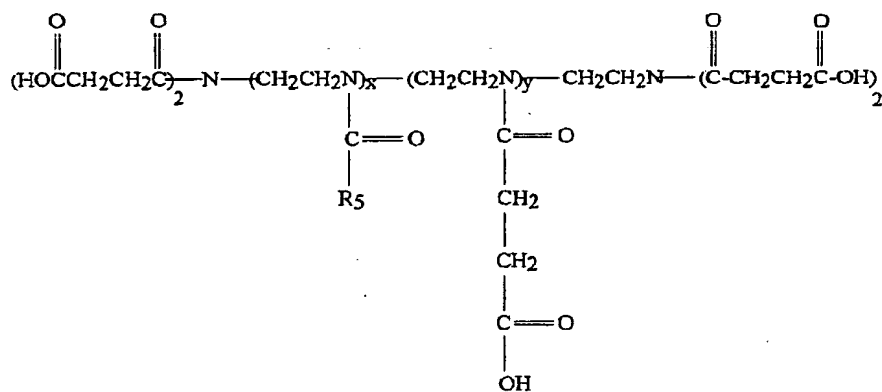
where  $x+y$  is from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10, and  $R$  is  $\text{C}_6\text{--C}_{36}$  alkyl or  $\text{R}_1$   where  $\text{R}_1$  is a  $\text{C}_4\text{--C}_{20}$  alkyl; or



where  $x+y$  is from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10 (randomly dispersed),  $n$  is from about 2 to about 40 and  $R_2$  is alkyl or aryl, preferably butyl; or



where  $x+y$  is from about 20 to about 200,  $z$  is from about 1 to about 10 (randomly dispersed),  $\text{R}_3$  is H or  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_4$  is H,  $\text{CH}_3$  or  $\text{OCH}_3$ , and  $n$  is from about 10 to about 60; or



where  $y$  is from about 6 to about 20,  $x$  is from about 1 to about 5 and  $\text{R}_5$  is a  $\text{C}_6\text{--C}_{30}$  alkyl.

The graft copolymer dispersants of the present invention require a relatively low molecular weight in order to achieve the particle stability and low

viscosity required for use in stable ink jet printing inks. This may result in the selection of a polar solvent polymerization process for making the copolymers. Such a process controls the molecular weight and uniformity of the copolymers by maintaining solubility of all the starting materials (free radical initiator, hydrophobic and hydrophilic monomers, and chain transfer agents), as well as the resultant copolymer. Since the synthesized copolymer needs to be suspended in an aqueous medium in order to be formulated for ink jet printing, it is necessary to recover the copolymer from the polar organic solvent in the reaction mixture and dissolve it in water. A typical copolymer recovery process from a polar polymerization solvent would comprise the following steps:

1. adding the copolymer solution to a non-solvent, such as hexane, in order to precipitate the copolymer out of solution, thereby purifying it;
2. vacuum filtering the precipitate; and
3. drying the copolymer precipitate.

The copolymer powder could then be dissolved in an aqueous base and used in the preparation of an ink jet printing ink. This process can be costly and unnecessarily complicated.

Preferred processes for the recovery of the copolymer dispersant from the polar organic polymerization solvent not only simplify the recovery of the copolymer dispersant, but also result in improved print quality properties for ink jet inks made from those dispersants in that the tendency of the inks to form satellites and splatter is reduced. Specifically, these preferred processes are:

1. solvent stripping followed by dissolution in the aqueous base; and
2. solvent exchange.

In the solvent stripping and dissolution process, the polar solvent is first stripped from the copolymer by a standard process that can convert the copolymer solution to a dry powder, such as vacuum tray drying, rotary

evaporator drying, drum drying, rotary cylindrical vacuum drying, or spray drying. The dry copolymer powder is then dissolved in the aqueous base so that it can be used in the preparation of pigmented ink jet inks.

In the solvent exchange process, from about 35% to about 60% (preferably about 50%) of the polar solvent in the polymerization reactor is distilled off and deionized water and aqueous base (e.g., a KOH solution) is added to adjust the pH to from about 4.5 to about 6.5, preferably about 5. For a polar solvent with a boiling point lower than that of water, the temperature of this mixture is slowly increased to distill off the solvent until the temperature reaches about 100°C at which time all polar organic solvent is removed. (This process could not be used where the polar solvent has a boiling point greater than that of water.) Additional aqueous base (e.g., a KOH solution) is added to the solution to raise the pH to from about 7 to about 8.5, preferably about 7.5. The solution is then ready for use in formulating a pigmented ink jet ink.

The second component of the ink composition of the present invention is the pigment, an insoluble colorant. The pigment is present in the compositions of the present invention at from about 0.1% to about 20.0%, preferably from about 0.25% to about 10.0%, most preferably from about 0.5% to about 5.0% of the final composition. Indeed, one of the important advantages of the present invention is that it allows formulation of inks having low levels of pigment (e.g., between 0.5% and 5.0%) while still providing print of high quality and excellent optical density. The pigments useful in the present invention are any of the conventional pigments known in the art, such as those disclosed in U.S. Patent 5,085,698, Ma, et al., issued February 4, 1992, incorporated herein by reference. The pigments may be used individually or in combination.

The pigment particles should be sufficiently small to permit free flow of the ink through the ink jet printing device, especially at the ejecting nozzles which usually have a diameter ranging from about 10 microns to about 100 microns. The particle size also has an influence on the pigment dispersion stability, which is critical throughout the life of the ink. Brownian motion of

minute particles will help prevent the particles from flocculation, thereby providing a more stable product. It is also desirable to use small particles for maximum color strength and gloss. The range of useful particle size is from about 0.05 microns to about 15 microns. Preferably, the pigment particle size ranges from about 0.05 micron to about 5 microns and, most preferably, from about 0.05 micron to about 1 micron. The pigments may be used in dry or wet form. For example, pigments are usually manufactured in aqueous media and the resulting pigment is obtained as water wet presscake. In presscake form, the pigment is not agglomerated to the extent that it is in dry form. Thus, pigments in water wet presscake form do not require as much deflocculation in the process of preparing the inks as do dry pigments.

Fine particles of metal or metal oxides may also be used to practice the present invention. For example, metal and metal oxides are suitable for the preparation of magnetic ink jet inks. Fine particle size oxides, such as silica, alumina, titania, and the like, may also be used. Furthermore, finely divided metal particles, such as copper, iron, steel, aluminum and alloys, may be selected for appropriate applications.

Examples of pigments which may be used in the present invention include azo pigments, such as azo lakes, insoluble azo pigments, condensed azo pigments, and chelate azo pigments; polycyclic pigments, such as phthalocyanine pigments, perylene and perylene pigments, anthraquinone pigments, quinacridone pigments, dioxazine pigments, thioindigo pigments, isoindolinone pigments, and quinophthalone pigments; dye lakes, such as basic dye lakes and acid dye lakes; organic pigments, such as nitro pigments, nitroso pigments, aniline black, and daylight fluorescent pigments; and inorganic pigments, such as titanium oxides, iron oxide, and carbon black. Preferred pigments for use in the present invention include titanium dioxide, iron oxide and carbon black. Examples of commercially available pigments which may be used in the present invention include the following: Heliogen® Blue L 6901F (BASF), Heliogen® Blue NBD 7010 (BASF), Heliogen® Blue K 7090 (BASF), Heucophthal® Blue G XBT-583D (Heubach), Irgalite® Rubine



4BL (Ciba-Geigy), Quindo® Magenta (Mobay), Indofast® Brilliant Scarlet (Mobay), Hostaperm® Scarlet GO (Hoechst), Permanent Rubine F6B (Hoechst), Monastral® Scarlet (Ciba-Geigy), Raven® 1170 (Col. Chem.), Special Black 4A (Degussa), Black FW18 (Degussa), Sterling® NS Black (Cabot), Sterling® NSX 76 (Cabot), Monarch® 880 (Cabot), Tipure® R-101 (DuPont), Mogul L (Cabot), BK 8200 (Paul Uhlich), Heliogen® Green K 8683 (BASF), Heliogen® Green L 9140 (BASF), Monastral® Red B (Ciba-Geigy), Monastral® Violet R (Ciba-Geigy), Hostaperm® Orange GR (Hoechst), Paliogen® Orange (BASF), L75-2377 Yellow (Sun Chem.), L74-1357 Yellow (Sun Chem.), Hostaperm® Yellow H4G (Hoechst), Irgazin® Yellow 5GT (Ciba-Geigy), Permanent Yellow G3R-01 (Hoechst), Novoperm® Yellow FGL (Hoechst), Chromophthal® Yellow 3G (Ciba-Geigy), Hansa Yellow X (Hoechst), Dalamar® Yellow YT-858-D (Heubach), Hansa Brilliant Yellow 5GX-02 (Hoechst), Sunfast Blue 15:3 (Sun Chemical), and Sunfast Blue 15:4 (Sun Chemical).

The third component of the ink composition of the present invention is the aqueous carrier medium. This component comprises water (preferably deionized water) or a mixture of water with at least one water-soluble organic solvent. The aqueous carrier component is present at from about 40.0% to about 98.99%, preferably from about 50.0% to about 80.0%, of the compositions of the present invention. Selection of a suitable mixture depends on the requirements of the specific ink being formulated, such as the desired surface tension and viscosity, the pigment being used, the drying time required for the pigmented ink, and the type of paper onto which the ink will be printed. Representative examples of water soluble organic solvents that may be selected include (1) alcohols, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, t-butyl alcohol, iso-butyl alcohol, furfuryl alcohol, and tetrahydrofurfuryl alcohol; (2) ketones or keto alcohols, such as acetone, methyl ethyl ketone, and diacetone alcohol; (3) ethers, such as tetrahydrofuran and dioxane; (4) esters, such as ethyl acetate, ethyl lactate, ethylene carbonate and propylene

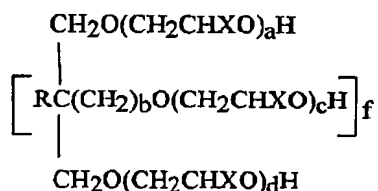
carbonate; (5) polyhydric alcohols, such as diethylene glycol, glycerol, 2-methyl-2,4-pentanediol, 1,2,6-hexanetriol and thiodiglycol; (6) lower alkyl mono- or di-ethers derived from alkylene glycols, such as ethylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether, diethylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether, propylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether, triethylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether and diethylene glycol dimethyl (or diethyl) ether; (7) nitrogen-containing cyclic compounds, such as pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; and (8) sulfur-containing compounds, such as dimethyl sulfoxide and tetramethylene sulfone. Other useful solvents include lactones and lactams.

Where mixtures of water and an organic solvent are used as the carrier medium in the present invention, the medium usually contains from about 0.1% water/99.9% organic solvent to about 99.9% water/0.1% organic solvent. Often, the employed ratios are from about 50% water/50% organic solvent to about 90.0% water/10.0% organic solvent. These percentages are based on the total weight of the aqueous carrier medium. It is to be understood that, as used herein, the term "organic solvent", which may be utilized in the aqueous carrier medium, is not intended to include the specific materials which are utilized in the cosolvent component of the present invention.

Preferred organic solvents for use in the aqueous carrier medium component of the present invention include polyhydric alcohols, such as ethylene glycol, 1,2,6-hexanetriol, thiodiglycol, hexylene glycol and diethylene glycol; diols, such as non-terminal (as defined herein) pentanediol, hexanediol, and homologous diols; glycol ethers, such as propylene glycol laureate; glycerol; and lower alkyl ethers of polyhydric alcohols, such as ethylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether, diethylene glycol methyl (or ethyl) ether, and triethylene glycol monomethyl (or monoethyl) ether; alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, and butanol; ketones, such as acetone; ethers, such as tetrahydrofuran and dioxane; ethers, such as ethyl acetate,

sulfolanes, N-methyl pyrrolidone, lactones such as gamma-butyrolactone, lactams such as 2-pyrrolidone, 1-methyl-2-pyrrolidone. Although the organic solvents may impart useful properties, such as faster dry time, reduced bleed and increased penetration, to the ink compositions, they generally (in contrast to the cosolvent materials defined herein) do not improve optical density, composition stability or print quality. Particularly, preferred organic solvents include glycerol, thiodyglycol, n-propanol and mixtures thereof.

The final required component for use in the compositions of the present invention is the cosolvent mixture which comprises from about 1.0% to about 75.0%, preferably from about 5.0% to about 30.0%, more preferably from about 10.0% to about 30.0%, of the final composition. This cosolvent mixture contains a first component comprising at least one C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, terminal alkanediol, or a mixture of these materials. In addition, it also contains a second component which is a polyethylene glycol-type compound, a polyol/alkylene oxide condensate, or a mixture of those compounds. The second component used in this cosolvent mixture may be a polyethylene glycol, or a mixed poly(ethylene)(propylene) glycol, having a molecular weight of from about 200 to about 5,000 and preferably a molecular weight from about 200 to about 3,000. Most preferably, polyethylene glycols (PEG) are employed, and the polyethylene glycols preferably have a molecular weight of about 200 to about 1,000. The second component in the cosolvent may also be a polyol/alkylene oxide condensate having the formula:



wherein X is H or CH<sub>3</sub>, R is H, C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> alkyl or -CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>H, b is 0 or 1, a+d+f (c+e) is from about 2 to about 100, and f is from about 1 to about 6.

The polyol/alkylene oxide condensate compounds useful in the present invention are reaction products of a polyol and an alkylene oxide. They are described in U.S. Patent 5,180,425, Matrick, et al., issued January 19, 1993, incorporated hereby by reference. These compounds generally have a solubility in water of at least about 4.5% (i.e., 4.5 parts in 100 parts of water) at 25°C. The alkylene oxide used in these compounds is either ethylene oxide or propylene oxide or combinations of both oxides. Reaction with a single alkylene oxide can produce mixtures of compounds with varying degrees of oxyalkylation so that the structures illustrated are based on average compositions which may contain a range of alkylene oxide units. Random and block copolymer chains of propylene and ethylene oxides may be employed. The polyol reacted with the alkylene oxide may contain three or more hydroxyl groups. Useful triols are glycerol, trimethylol propane, and trimethylol ethane. Others, such as 1,2,4-butanetriol and 1,2,6-hexanetriol may also be used. Pentaerythritol, di- (trimethylol propane), and methyl glucosides are among the useful tetrols. Glucose, a pentol, may be used. Sorbitol is a useful hexol. Other useful hexols include dipentaerythritol and inositol. Alkylene oxide condensates of diols are not generally suitable for use in the present invention because such condensates are generally not compatible with pigment dispersions. One exception may be alkylene oxide condensates of neopentyl glycol.

Some examples of polyol/alkylene oxide condensates are as follows:

Product	R	a+d+f (c+e)	b	f
Liponic ® EG-1 <sup>1</sup>	-H	26	0	1
Liponic ® SO-20 <sup>1</sup>	-H	20	0	4
Photonol ® PHO-7149 <sup>2</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.7	1	1
Photonol ® PHO-7155 <sup>2</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.4	1	1
Voranol ® 230-660 <sup>3</sup>	-CH <sub>3</sub>	3.0	1	1
Voranol ® 234-630 <sup>3</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.0	1	1

Fomrez ® T-279 <sup>4</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.1	1	1
Fomrez ® T-315 <sup>4</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.1	1	1

<sup>1</sup> Lipo Chemicals Co., Paterson, N.J.

<sup>2</sup> Henkel Corp., Ambler, PA

<sup>3</sup> Dow Chemical Co., Midland, MI

<sup>4</sup> Witco Corp., Organic Division, New York, NY

A particularly preferred polyol/alkylene oxide condensate for use in the present invention is Liponic EG-1, described above. This material, which has the CTFA name glycereth-26, is the 26 mole ethylene oxide adduct of glycerine and is commercially available from Lipo Chemicals, Inc., Paterson, New Jersey.

The first and second components of the cosolvent mixture are present in a weight ratio (first component:second component) of from about 90:10 to about 10:90. Where the cosolvent mixture contains a polyethylene glycol (PEG)-type compound and the C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol, the optimum PEG:diol weight ratio is from about 50:50 to about 70:30. Where the cosolvent mixture contains a polyol/alkylene oxide condensate compound together with a C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediol or mixture thereof, the optimum condensate: diol ratio is from about 95:5 to about 5:95. In general, the most preferred ratio of cosolvent components is about 40:60 to about 60:40.

The ink composition of the present invention may be prepared by any method known in the art for making such compositions. The key aspect of the composition is that the pigment and polymeric dispersant form a stable dispersion in the aqueous carrier/cosolvent mixture. In one method, the pigment and polymeric dispersant are first mixed together, then milled in an attritor to reduce the particle size to an acceptable level. This material is then blended with the other ink components. Optionally, a surfactant may be added to enhance the pigment dispersion and modify the surface tension of the ink to control its penetration into the paper. Suitable surfactants include nonionic, amphoteric and ionic surfactants. Other additives, such as biocides, humectants, chelating agents, and viscosity modifiers, may be added to the

ink compositions at their art-established levels to achieve their art-known benefits. It generally is desirable to make the pigmented ink jet ink in concentrated form to enhance pigment dispersion. The ink is then subsequently diluted to the appropriate concentration for use in the ink jet printing system.

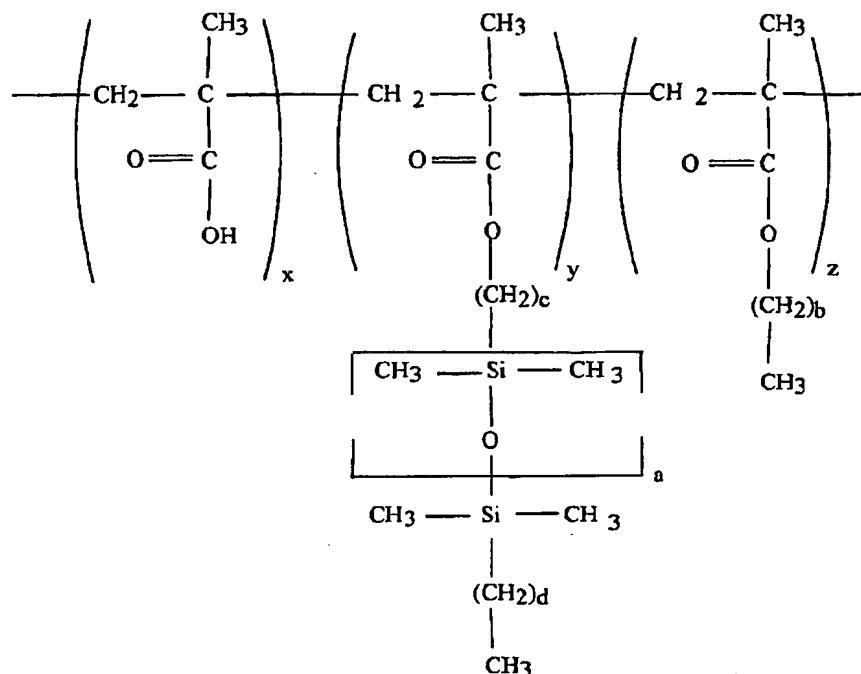
The process for preparing pigmented ink jet inks typically requires that they have their particles reduced in size using a grinding mill. The requirement that the inks have a shelf life stability of two years or more requires that the pigment particle size be less than about 200 nm, preferably less than about 140 nm. This particle size requirement is achieved by extensive shearing of the pigment particles using small grinding media. Typical of the media used in the preparation of pigmented inks includes spherical particles made from stainless steel, zirconium silicate, zirconium oxide, glass and plastic. The high surface area particulate media used in this grinding process sometimes wears off into the ink dispersion, contaminating the final formulation. The contamination, depending on the type and quantity, can adversely affect ink performance. For example, the contamination can result in discoloration of color pigment formulations (particularly light colors, such as yellow), pH alteration as a result of the media reacting with formulation chemicals, difficult ink filtration, and a decrease in ink functional stability through the life of the print cartridge. Preferred grinding media are spherical ceramic particles having a highly smooth and uniform exterior surface, a high density and high hardness. A particularly preferred grinding medium for use in preparing the inks of the present invention is the material commercially available under the name YTZ Ceramic Beads, commercially available from S.E. Firestone Associates, Philadelphia, Pa. and manufactured by Nippon Kagaku Togyo. This material is in the form of spherical ceramic particles having a core of a high purity zirconium oxide treated with yttrium to make the spheres highly wear resistant. The particles are perfect spheres having a very smooth and uniform exterior surface, a density of 6.0 grams per cubic centimeter, and hardness of 91. Examples of processes for making

such materials are described in Japanese Published Application 57-191234, published November 25, 1982, and Japanese Published Application 56-145118, published November 11, 1981, both incorporated herein by reference.

The following examples are detailed descriptions of methods of preparation and use of the ink compositions of the present invention. The detailed descriptions fall within the scope of, and serve to exemplify, the more general description set forth above. The examples are presented for illustrative purposes only, and are not intended as a restriction on the scope of the invention.

#### EXAMPLE 1

An ink composition of the present invention, which utilizes the polymeric dispersant having the following general formula (referred to hereinafter as terpolymer L):



Terpolymer L is made as follows: A solution of methacrylic acid 22.8g (265 mmol), monomethacryloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS-MA) 7.84 g (8.7 mmol, MW 900), stearyl methacrylate 2.95 g (8.7 mmol), dodecanethiol 2.06 g (9.9 mmol), dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate 0.64 g (2.84 mmol) and isopropyl alcohol 100 mL is degassed with argon (done by repeated partial evacuation followed by argon backfill using a Firestone Valve) then heated to 70°C for 16 hours. The mixture is allowed to cool to room temperature and then added slowly to rapidly stirred hexane 1.0L. The resulting solid is isolated by vacuum filtration and dried in vacuum overnight at 80°C. The yield of the reaction is about 85%. The co-polymer is characterized by proton NMR and GPC.

A stock solution of the dispersant is prepared as follows: A 400 mL beaker containing 40 g of DI water is set on a hot plate with a magnetic stirrer. Terpolymer L, 12 g, is added to the beaker while stirring, then 18 g of 20%



KOH is added to the system. The mixture is heated to 50°C for 2 hours. The pH is adjusted to 7.5, if needed, by addition of 20% KOH. DI water is then added to bring the weight of the stock solution to 100 g (12% terpolymer L).

#### Preparation A

<u>Components</u>	<u>Amount</u>
Carbon Black (Cabot Corp., Monarch 880)	26.0g
Terpolymer L stock solution	54.0g
DI Water	100.0g

#### Preparation B

<u>Components</u>	<u>Amount</u>
Carbon Black (Degussa Corp., Special Black 4A)	26.0g
Terpolymer L stock solution	54.0g
DI Water	100.0g

Preparations A and B are made as follows. The components are premixed by mechanical stirring until there are no visible lumps. The mixture is dispersed by an attrition process using a Szegvari attritor model 01 std with 10-12 mesh zirconium silicate shot at a speed of 700 rpm. The attrition process is typically performed for a minimum of one hour, however, longer times at controlled temperature can also be used. The terpolymer concentrate is removed from the attritor and let down, by the addition of deionized water, to a final premix percent solids of 12%.

Using the dispersion described in Preparation A, an ink composition having the following components is made:

4% (by weight) carbon black  
1% terpolymer L

10% polyethylene glycol (MW=400)

10% 1,3-propanediol

75% DI water

The ink composition is made using the following procedure:

- (1) Mix DI water, PEG and 1,3-propanediol for 20 minutes.
- (2) Add the terpolymer concentrate (Preparation A) to the mixture while stirring. Continue stirring for 20 minutes.
- (3) Adjust the pH of the composition to 8.3 by the addition of 20% KOH.
- (4) Filter to 1.2  $\mu$ m.

This ink, when used in an ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, good optical density, and highly desirable printing characteristics when tested on six different representative types of paper.

#### EXAMPLE 2

Using Preparation B and the method of preparation described in Example 1, an ink composition having the following components is prepared:

3% carbon black

0.75% terpolymer L

14% polyethylene glycol (mw = 400)

6% 1,3-propanediol

76.25% DI water

This ink, when used in an ink jet printer, exhibits good optical density, has good maintenance characteristics, and exhibits highly desirable print characteristics when tested on six representative paper types.

#### EXAMPLE 3

Using Preparation A and the method of preparation described in Example 1, an ink composition having the components set forth below is prepared:

3% carbon black  
0.75% terpolymer L  
10% polyethylene glycol (mw = 400)  
10% 1,3-propanediol  
76.25% DI water

This ink, when used in a conventional ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, provides a printed product exhibiting a highly-desirable set of printing characteristics, including a good optical density.

#### EXAMPLE 4

Using Preparation B and the method of preparation described in Example 1, an ink composition having the components described below is prepared:

3% carbon black  
1% terpolymer L  
10% Liponic EG-1  
10% 1,3-propanediol  
76% DI water

This ink, when used in a conventional ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, and has excellent print characteristics (including a good optical density) when used on a representative sampling of six papers.

#### EXAMPLE 5

Using Preparation B and the method of preparation described in Example 1, an ink composition having the following components is prepared:

3% carbon black  
0.75% terpolymer L  
10% 1,3-propanediol  
10% polyethylene glycol (mw = 400)  
76.25% DI water

This ink, when used in a conventional ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, and has a good optical density when tested on six representative types of paper.

#### **EXAMPLE 6**

Using the procedures described in Example 1, an ink composition having the following components is prepared:

3% carbon black (FW18, Degussa Corp., Ridgefield Park, N.J.)  
0.75% terpolymer L  
10% 1,3-propanediol  
10% polyethylene glycol (mw = 400)  
76.25% DI water

This ink, when used in a conventional ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, and has a good optical density when tested on six representative types of paper.

#### **EXAMPLE 7**

Using the procedures described in Example 1, an ink composition having the following components is prepared:

3% carbon black (FW18)  
0.75% terpolymer L

10% 1,3-propanediol  
10% Liponic EG-1  
0.15% Kathon® PFM (biocide - Rohm & Haas)  
76.10% DI water

This ink, when used in a conventional ink jet printer, exhibits good maintenance characteristics, and has a good optical density when tested on six representative types of paper.

#### EXAMPLE 8

Using the procedures described in Example 1, an ink composition having the following components is prepared:

3% carbon black (Special Black 4A)  
0.75% terpolymer L  
10% 1,4-butanediol  
10% polyethylene glycol (mw = 600)  
0.2% n-propanol  
75% DI water

#### EXAMPLES 9-11

Examples 9-11 were prepared in a manner similar to the one described in Example 3 except that 1,5-pentanediol, 1,6-hexandiol and 1,7-heptanediol, respectively, were used in lieu of 1,3-propanediol.

The resulting ink compositions, when used in a conventional ink jet printer, exhibit good maintenance characteristics, and have good optical density when tested on six representative types of paper.

The inks of Examples 1 - 11 had average optical densities (as determined by a MacBeth Densitometer) of at least about 1.35. The inks also displayed good maintenance and print characteristics. "Good maintenance

characteristics" means that no unremovable residual ink by-products formed on the ink jet printheads after printing, which would cause poor print quality as determined by visual inspection of print samples. "Good print characteristics" means that acceptable levels of feathering, and unwanted ink droplets were not present as determined by visual inspection.

Conventional inks not having the cosolvent of this invention did not simultaneously display average optical densities of at least about 1.35 as well as good maintenance and print characteristics as defined above.

**1. Abstract**

The invention relates to an aqueous ink composition for use in ink jet printers comprising an aqueous carrier, a colorant, a polymeric dispersant, and a specific cosolvent mixture comprising C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> terminal alkanediols with a second component selected from polyethylene glycol-type materials and polyol/alkylene oxide condensates. The ink compositions demonstrate excellent stability, good maintenance characteristics for the printers in which they are used, and excellent optical density and print characteristics.

**2. Representative Drawings**

None